

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Ingeniería Química



EMPLEO DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS EN FASE GAS

Tesis Doctoral

María Martín Martínez

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Ingeniería Química



EMPLEO DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS EN FASE GAS

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctora

presenta

María Martín Martínez

Directores: Dr. Juan José Rodríguez Jiménez

Dra. Luisa M^a Gómez Sainero

Madrid, 2014

D. Juan José Rodríguez Jiménez, Catedrático de Universidad, y **Dña. Luisa María Gómez Sainero**, Profesora Titular de Universidad, ambos profesores de la Sección de Ingeniería Química perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid

HACEN CONSTAR:

que el presente trabajo, titulado “*Empleo de catalizadores metálicos soportados para la hidrodecloración de clorometanos en fase gas*”, presentado por Dña. María Martín Martínez, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid, y que a su juicio reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 9 de junio de 2014.

Juan José Rodríguez Jiménez

Luisa María Gómez Sainero

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos CTM2008-04751 del Ministerio de Ciencia e Innovación y CTM2011-28352 del Ministerio de Economía y Competitividad, y a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI 2009) cofinanciada por el Ministerio de Ciencia e Innovación y el Fondo Social Europeo.

ÍNDICE

OBJETIVO.....	1
RESUMEN.....	5
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS.....	18
1.1.1 CLOROMETANOS.....	21
1.1.1.1 Monoclorometano.....	21
1.1.1.2 Diclorometano.....	23
1.1.1.3 Cloroformo.....	25
1.1.2 MARCO LEGAL.....	26
1.2 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS EN CORRIENTES GASEOSAS.....	31
1.3 HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA.....	34
1.3.1 HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROMETANOS: ESTADO DEL CONOCIMIENTO.....	35
1.4 MATERIALES EMPLEADOS COMO SOPORTE.....	47
1.4.1 EL CARBÓN ACTIVADO COMO SOPORTE CATALÍTICO.....	47

1.4.2	ZIRCONIAS DOPADAS SUPERÁCIDAS.....	48
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS.....		51
2.1	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	54
2.1.1	MATERIALES EMPLEADOS.....	54
2.1.1.1	Soporte catalítico.....	54
2.1.1.2	Precursor de la fase activa.....	55
2.1.2	MÉTODOS DE PREPARACIÓN.....	55
2.1.2.1	Catalizadores soportados sobre carbón activo.....	55
2.1.2.2	Catalizadores soportados sobre zirconias dopadas.....	57
2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	59
2.2.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	60
2.2.1.1	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.....	60
2.2.1.2	Análisis químico elemental.....	62
2.2.2	ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	62
2.2.2.1	Difracción de rayos X de policristal.....	62
2.2.2.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	63
2.2.2.3	Análisis termogravimétrico.....	64
2.2.3	ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y TEXTURAL.....	64
2.2.3.1	Adsorción-desorción de N ₂	65
2.2.3.2	Microscopía electrónica de barrido.....	66
2.2.4	ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	67
2.2.4.1	Quimisorción.....	67
2.2.4.2	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	68
2.2.4.3	Reducción a temperatura programada.....	69
2.3	ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	69
2.3.1	EQUIPO EXPERIMENTAL.....	69
2.3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	73
2.3.3	ANÁLISIS DE REACTANTES Y PRODUCTOS.....	74
2.3.4	EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS.....	75
2.3.4.1	Conversión de clorometano.....	75
2.3.4.2	Actividad por átomo de metal expuesto.....	75
2.3.4.3	Rendimiento a un producto “i”.....	76
2.3.4.4	Selectividad a un producto “i”.....	76

CAPÍTULO III COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Pd/C, Pt/C, Rh/C Y Ru/C EN LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS.....	77
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	80
3.1.1 CONTENIDO METÁLICO.....	80
3.1.2 ANÁLISIS TEXTURAL.....	80
3.1.3 DISPERSIÓN METÁLICA.....	82
3.1.4 ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	82
3.1.5 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL.....	85
3.1.5.1 Difracción de rayos X.....	85
3.1.5.2 Microscopía electrónica de barrido.....	87
3.1.5.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	89
3.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	91
3.3 ESQUEMA DE REACCIÓN.....	112
3.4 DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	117
3.4.1 CONTENIDO DE FASE ACTIVA.....	117
3.4.2 ESTRUCTURA POROSA.....	118
3.4.3 DISPERSIÓN.....	119
3.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	120
3.4.5 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	122
3.4.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA.....	129
3.4.7 TERMOGRAVIMETRÍA.....	134
3.5 ESTUDIO CINÉTICO.....	141
3.5.1 ANÁLISIS DE POSIBLES LIMITACIONES DIFUSIONALES.....	142
3.5.2 OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE A PARTIR DE LAS VELOCIDADES INICIALES.....	145
3.5.3 DISCRIMINACIÓN DEL MODELO CINÉTICO.....	146
3.5.3.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	151
3.5.3.2 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.....	155

CAPÍTULO IV HIDRODECLORACIÓN DE DICLOROMETANO CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Pd-Pt SOBRE CARBÓN ACTIVO (Pd-Pt/C).....	171
4.1 EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO.....	174
4.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	174
4.1.1.1 Composición química.....	174
4.1.1.2 Análisis textural.....	175
4.1.1.3 Reducción a temperatura programada.....	176
4.1.1.4 Dispersión metálica.....	178
4.1.1.5 Análisis estructural.....	178
4.1.1.6 Composición superficial.....	179
4.1.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	181
4.2 ANÁLISIS DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN.....	184
4.2.1 SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN.....	186
4.3 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	188
4.3.1 RELACIÓN MOLAR H ₂ /DCM.....	188
4.3.2 CONCENTRACIÓN DE DCM EN LA CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN....	189
4.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO ESPACIAL.....	190
 CAPÍTULO V HIDRODECLORACIÓN DE DICLOROMETANO CON CATALIZADORES DE Pd, Pt Y Pd-Pt SOPORTADOS SOBRE ZIRCONIAS.....	 193
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	196
5.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	196
5.1.2. ESTRUCTURA POROSA.....	197
5.1.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	198
5.1.4. COMPOSICIÓN SUPERFICIAL.....	199
5.1.5. ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	200
5.1.6. DISPERSIÓN.....	201
5.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	202
5.3. ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	207
5.3.1. ANÁLISIS DE LAS CAUSAS DE DESACTIVACIÓN.....	212

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES.....	217
NOMENCLATURA.....	225
BIBLIOGRAFÍA.....	225

OBJETIVO

El presente trabajo persigue como objetivo principal el estudio de la hidrodecloración (HDC) en fase gas de clorometanos (CMs) (mono-, di- y tri-clorometano; MCM, DCM y TCM) con catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre carbón activado (CA) y zirconias, analizando su actividad, estabilidad y selectividad a productos.

Este objetivo general se particulariza en los siguientes objetivos específicos:

- Preparar catalizadores con distintos metales (Pd, Pt, Rh, Ru) como fase activa, soportadas sobre CA y evaluar su actividad en la HDC de MCM, DCM y TCM. Analizar el efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad y selectividad y elucidar el esquema de reacción en cada caso. Estudiar la estabilidad de los catalizadores y analizar las causas de desactivación de los mismos, relacionándola con la evolución de sus propiedades físico-químicas durante el proceso. Estudiar la cinética del proceso.

- Preparar catalizadores bimetálicos de Pd y Pt soportados sobre CA y evaluar su comportamiento en la HDC de DCM. Analizar el efecto del método de preparación, del contenido metálico y de las condiciones de reacción en el proceso sobre su actividad, selectividad y estabilidad y proponer un esquema de reacción.
- Preparar catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt soportados sobre zirconias dopadas y estudiar su actividad en la HDC de DCM, evaluando las posibles causas de su desactivación, relacionándolas con la evolución de sus propiedades físico-químicas durante el proceso. Comparar el comportamiento de estos catalizadores con el de los preparados con CA como soporte, buscando su relación con las correspondientes características físico-químicas.

RESUMEN

La contaminación del medio ambiente, concretamente de la atmósfera, se ha convertido en un problema de creciente interés desde el siglo pasado, lo que ha favorecido el desarrollo de una legislación ambiental cada vez más estricta en lo referente a la emisión a la atmósfera de contaminantes.

Entre los compuestos con mayor impacto ambiental se encuentran los organoclorados, cuyo uso en la industria sigue estando muy extendido, y de los que se siguen superando los límites de emisión establecidos por ley en muchos casos. Esto ha hecho que se trabaje en el desarrollo de tecnologías que los eliminen de los efluentes industriales antes de su emisión al exterior.

Dentro de estas tecnologías se encuentra la HDC, que permite eliminar los contaminantes clorados en condiciones suaves de operación, transformándolos en productos menos tóxicos que los generados en los procesos de incineración, que son los más empleados en la actualidad. Además, es efectiva para depurar corrientes con un amplio intervalo de concentraciones y permite controlar la selectividad a los productos de reacción.

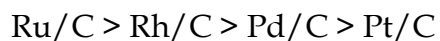
En trabajos anteriores de este grupo de investigación se obtuvieron buenos resultados de actividad y selectividad a productos no clorados en la HDC de tres CMs, MCM, DCM y TCM, con catalizadores de Pd/C. Pero estos sufrían una importante desactivación, haciendo difícil su uso en la industria, por lo que también se compararon catalizadores de Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C en la HDC de DCM, encontrando diferencias importantes de actividad, selectividad y estabilidad.

En la presente Tesis, profundizamos en el estudio de la HDC en fase gas de los tres CMs con los catalizadores monometálicos Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C, e investigamos el comportamiento de catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt soportados sobre distintos materiales (carbón activo y zirconias dopadas con diferentes óxidos) en la HDC de DCM, a fin de determinar las propiedades físico-químicas que tienen una mayor influencia en la actividad, estabilidad y selectividad a productos de baja toxicidad, al emplearlos en este proceso.

El estudio de las propiedades físico-químicas de los catalizadores se llevó a cabo mediante diferentes técnicas de caracterización, a fin de determinar su composición global, superficial, su estructura y morfología, así como las transformaciones que estas sufren tras la reacción. Los ensayos de actividad se realizaron en reactor de lecho fijo, trabajando en continuo, integrado en un equipo automatizado que permite el control de los caudales de alimentación y las condiciones de operación.

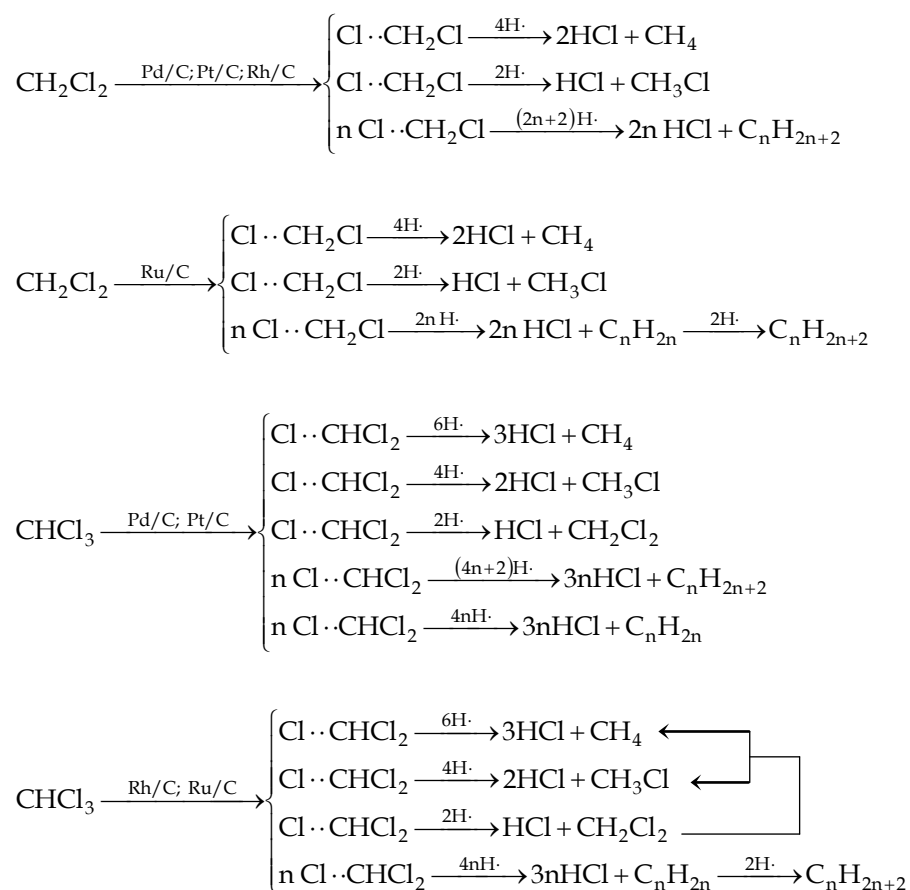
En primer lugar se compara el comportamiento de los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C, en la HDC de CMs. Se analiza el efecto del tiempo espacial ($0,04\text{-}1,73 \text{ kg h mol}^{-1}$) y la temperatura de reacción ($125\text{-}250^\circ\text{C}$), viendo que a medida que aumentan ambas variables, lo hace también la conversión del CM. En todos los casos el catalizador más activo fue el de Pd, encontrándose que la actividad intrínseca de los cuatro catalizadores sigue el orden $\text{Pd/C} > \text{Rh/C} > \text{Pt/C} > \text{Ru/C}$ en la HDC de DCM, y $\text{Pd/C} > \text{Pt/C} > \text{Rh/C} > \text{Ru/C}$ en la de TCM.

En cuanto a la selectividad a productos de reacción, se pueden ordenar los catalizadores y CMs en función de la variedad de productos formada en la reacción como sigue:



formándose CH_4 como único producto de reacción no clorado con Pt/C, mientras que con los otros tres catalizadores se obtuvo una mayor diversidad de productos, observándose hidrocarburos de hasta 4 átomos de carbono, cuya formación parece estar favorecida por la presencia de una mayor proporción de especie metálica electro-deficiente, una baja dispersión de la fase activa y una distribución de la misma menos homogénea en los poros del catalizador. Por otra parte, y de forma general, el aumento de la temperatura de reacción favorece la decloración global de los CMs.

La evolución de los productos de reacción (rendimiento y selectividad) con el tiempo espacial permite deducir que en la HDC de DCM con los catalizadores de Pd, Pt y Rh, todos los productos de reacción obtenidos son primarios, mientras que con el catalizador de Ru los hidrocarburos saturados C_2H_6 y C_3H_8 se forman a partir de sus homólogos insaturados C_2H_4 y C_3H_6 . Igualmente, en la HDC de TCM con Pd/C y Pt/C todos los productos son primarios, pero con Rh/C y Ru/C aparecen otros productos de reacción secundarios (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 y MCM), que se forman a partir de C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_{10} y DCM. De esta manera, teniendo en cuenta que la HDC transcurre a través de la adsorción disociativa de ambos reactivos (CM e H_2) en la superficie del catalizador, y que la formación de los hidrocarburos de más de un átomo de C se debe a la reacción entre el hidrógeno y dos o más radicales organoclorados adsorbidos en centros activos vecinos, se propusieron los siguientes esquemas de reacción para cada catalizador usado y CM de partida:



Para evaluar la estabilidad de los catalizadores se realizaron experimentos de larga duración (5 días), a un tiempo espacial de 1,73 kg h mol⁻¹ y una temperatura de 250°C. Cabe destacar la alta estabilidad del catalizador de Pt, que no mostró signos de desactivación en el tiempo de duración de los ensayos, mientras que el resto de catalizadores sufrieron una desactivación progresiva, que puede atribuirse a distintas causas, que se resumen en el cuadro siguiente:

Causas de desactivación de los catalizadores ensayados

	<i>HDC de DCM</i>	<i>HDC de TCM</i>
Pd/C	<i>formación de PdC_x</i> <i>adsorción de compuestos organoclorados en los centros activos</i>	<i>sinterización metálica</i>
Rh/C	<i>adsorción de compuestos clorados en los centros activos</i>	<i>bloqueo estructura porosa con HC</i>
Ru/C	<i>sinterización metálica</i>	<i>bloqueo estructura porosa con HC</i> <i>adsorción de compuestos clorados en los centros activos</i>

La estabilidad del catalizador de Pt parece estar favorecida por el pequeño tamaño de las partículas metálicas, que se distribuyen muy uniformemente en el soporte, así como por la alta proporción de especie cero-valente (Pt^0).

A partir de las velocidades iniciales se obtuvieron unos valores de energía de activación aparente de 50,9; 52,5; 50,3 y 44,4 kJ mol⁻¹ en la HDC de DCM y 32,4; 32,4; 17,1 y 41,4 en la HDC de TCM, con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C, respectivamente.

La velocidad de desaparición de los CMs se ajusta a un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), pero con diferencias en función del catalizador empleado y el CM de partida:

- con Pd/C y Pt/C en la HDC de DCM y TCM, la etapa controlante de la velocidad es la adsorción del CM en los centros activos, lo que resulta consistente con la alta capacidad de ambos metales para promover la disociación del hidrógeno y la reacción de HDC,

tanto más dada la buena dispersión y la distribución homogénea de la fase activa en el soporte, que facilitan el *spillover* del hidrógeno.

- con Rh/C y Ru/C, en la HDC de DCM, la etapa controlante del proceso es la reacción química, dada la menor capacidad hidrogenante de estos metales, que determina una menor velocidad de reacción, permitiendo una diversidad más amplia de productos. Por su parte, en la HDC de TCM, la velocidad del proceso está controlada por la desorción de los productos de reacción, lo que concuerda con el fuerte descenso experimentado en estos casos por el área superficial y con la pérdida de masa observadas en los ensayos de TGA de los catalizadores usados, ya que una desorción de productos más lenta favorece la formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador.

En base a los resultados obtenidos con los catalizadores monometálicos ensayados, se seleccionaron Pd y Pt para preparar catalizadores bimetálicos soportados sobre carbón activo, en distintas proporciones -Pd_{1,0} (Pd-100), Pd_{0,8}Pt_{0,36} (Pd-80), Pd_{0,5}Pt_{0,9} (Pd-50), Pd_{0,25}Pt_{1,34} (Pd-25) y Pt_{1,8} (Pd-0)-, cuyo comportamiento en la HDC de DCM se estudió.

La presencia conjunta de Pd y Pt en los catalizadores manifestó un efecto sinérgico sobre la actividad, obteniéndose mejores niveles de conversión de DCM (relacionada con una mejor dispersión de la fase activa, y unas mayores proporciones relativas de Pt⁰ y Pdⁿ⁺) y de cloración global, y mostrando un comportamiento intermedio en cuanto a la estabilidad, con respecto a los catalizadores monometálicos de Pd y Pt.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador bimetálico Pd-50 para un estudio de actividad en mayor profundidad, ya que con él se obtuvieron los mejores resultados de conversión de DCM y selectividad a productos de reacción no clorados.

En primer lugar, se estudió la preparación de este catalizador (Pd-50) por tres procedimientos diferentes: co-impregnación, impregnación secuencial añadiendo primero el precursor de Pd e impregnación secuencial añadiendo primero el precursor de Pt. No se observaron diferencias significativas de actividad, y el estudio del efecto de las variables de operación se realizó con el catalizador preparado por co-impregnación.

Dado que la relación M^0/M^{n+} también presenta un efecto importante sobre la actividad de los catalizadores y que ésta puede modularse actuando sobre la temperatura de reducción del catalizador, se realizaron distintos ensayos variando dicha temperatura entre 150 y 400°C. A partir de los resultados obtenidos se decidió continuar el estudio con el catalizador reducido a 250°C, con el que se analizó el efecto de la relación molar H_2/DCM (25-200), la concentración inicial de DCM (1.000-3.000 ppm_v), el tiempo espacial (0,08-2,50 kg·h mol⁻¹) y la temperatura de reacción (125-250°C), observándose que mientras que la relación molar H_2/DCM y la concentración inicial de DCM no producían un efecto sustancial sobre la conversión de DCM, tanto el tiempo espacial como la temperatura de reacción ejercían un efecto importante en la misma, viéndose favorecida, así mismo, la decloración global al aumentar la temperatura, al igual que se observó con los catalizadores monometálicos.

Finalmente, a partir de la evolución del rendimiento y la selectividad con el tiempo espacial se pudo deducir que con el catalizador bimetálico Pd-50, en la HDC de DCM todos los productos de reacción obtenidos son primarios, como ocurría con Pd/C y Pt/C.

A fin de conocer mejor el papel que juegan sobre la estabilidad catalítica tanto el tamaño de las partículas metálicas como la dispersión de las mismas sobre el soporte, se estudió la actividad de una serie de catalizadores mono y bimetálicos de Pd y Pt soportados sobre zirconias dopadas con óxido de azufre (ZS) y óxido de wolframio (ZW), en la HDC de

DCM, comparando su comportamiento con el mostrado por los catalizadores soportados en CA.

Excepto en el caso de Pt/ZW, la conversión obtenida con los catalizadores soportados sobre ZW fue significativamente mayor que la conseguida con los soportados en ZS, viéndose favorecida por el aumento de la temperatura de reacción. En todos los casos, el producto de reacción principal fue CH₄, formándose una cantidad de hidrocarburos de más de un átomo de C ligeramente superior con los catalizadores ZW, como consecuencia de la mayor proporción de especie metálica eletro-deficiente. Además, en todos los casos, la selectividad a este tipo de compuestos se vio favorecida con la temperatura de reacción, coincidiendo con lo observado con los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre CA. Por otro lado, en general, los catalizadores soportados sobre ZS lograron una decloración global mayor (también favorecida por el aumento de temperatura) y fueron más estables (excepto Pt/ZS) que los soportados sobre ZW.

Todos los catalizadores de la serie ZW y el catalizador Pt/ZS mostraron una estabilidad muy pobre. Por el contrario, Pd/ZS y Pd-Pt/ZS resultaron mucho más estables, especialmente el catalizador bimetalico, que incluso mostró un aumento sostenido de la conversión de diclorometano en las 80 h de duración del ensayo. La elevada estabilidad de este catalizador se ha atribuido al pequeño tamaño de las partículas metálicas y a su distribución uniforme en la superficie del catalizador, que inhiben el envenenamiento de los centros activos por especies organocloradas, lo que sí ocurre, sin embargo, con el resto de catalizadores de las series ZS y ZW. En el catalizador Pt/ZS, además, se detectó H₂S envenenando el catalizador.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Desde que comenzara la revolución industrial y con la industrialización y urbanización de grandes áreas territoriales, la emisión de compuestos contaminantes al medio ambiente ha aumentado notablemente, contribuyendo al deterioro de la salud de la población. Sin embargo, desde el principio se consideró que esto era una consecuencia necesaria para el desarrollo económico, asumiéndose, en muchas ocasiones, como un “mal menor”.

En las últimas décadas, no obstante, se ha desarrollado una legislación cada vez más estricta para controlar la emisión de contaminantes, a fin de reducir el impacto de la actividad humana en el medio natural. La evolución que ha experimentado la calidad del ambiente urbano desde entonces demuestra que sí es posible disociar el crecimiento económico y el deterioro del medio ambiente (Directiva 96/62/CE; COM 245 final, 2001).

Entre los grupos de contaminantes que mayor preocupación han despertado en las últimas décadas se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y, dentro de este grupo, los compuestos organoclorados

volátiles, derivados orgánicos ampliamente utilizados como disolventes o reactivos en las industrias química y farmacéutica.

El trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria se enmarca en el desarrollo de soluciones para la reducción de las emisiones de COVs y, más concretamente, de tecnologías que minimicen la emisión de compuestos organoclorados al medio ambiente.

1.1 CONTAMINANTES ORGANOCOLORADOS

Los derivados organoclorados son compuestos orgánicos que contienen algún átomo de cloro en su estructura.

De manera general, se trata de compuestos muy estables, con una gran actividad fotoquímica, capaces de generar radicales libres en la atmósfera, por lo que contribuyen al deterioro de la capa de ozono estratosférico. Asimismo, están implicados en el calentamiento global de la Tierra -algunos autores consideran que, junto con los compuestos clorofluorocarbonados, son los responsables del 20% del calentamiento global (Ciccioli, 1993)- y en la formación del “*smog* fotoquímico” (Tancrede et al., 1987; Goldberg, 1991; Hayes y Laws, 1991; USEPA, 1991; Ciccioli, 1993). Además, dentro de este grupo de compuestos se incluyen una gran cantidad de especies de elevada toxicidad y carácter cancerígeno, con una alta capacidad de acumulación en los organismos vivos. Todos estos efectos negativos se ven agravados, además, por la baja velocidad de degradación de estos contaminantes, haciendo que constituyan un problema ambiental de primer orden.

A pesar de la legislación cada vez más restrictiva sobre la emisión de estos compuestos y una mayor conciencia social sobre el daño que pueden causar, su uso en la industria sigue estando muy extendido, pues en no pocos casos son hoy día insustituibles, y siguen abarcando una gran cantidad de aplicaciones, como agentes limpiadores y desengrasantes, en procesos de extracción, como disolventes y aditivos de pinturas, barnices y adhesivos o

en la producción de plásticos, tintas, fármacos, pesticidas y herbicidas (ECSA, 1994; Ordóñez et al., 2000A; de Pedro et al., 2006). En este contexto, en la actualidad todavía se siguen emitiendo al medio ambiente cantidades importantes de organoclorados con un alto potencial contaminante, a través de corrientes líquidas y gaseosas.

La Agencia de Protección Ambiental de EEUU (EPA, *Environmental Protection Agency*) (USEPA, 1991) ha identificado 187 contaminantes atmosféricos considerados peligrosos para la salud, definiendo cinco categorías de contaminantes orgánicos: alifáticos y cíclicos, aromáticos, oxigenados, nitrogenados y pesticidas y herbicidas, y encontrando compuestos organoclorados en cuatro de ellas (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Contaminantes organoclorados registrados por la EPA

Grupo	Compuesto
Alifáticos y cíclicos saturados	cloroetano
	cloroformo
	monoclorometano
	1,2-dicloroetano
	1,1-dicloroetano
	diclorometano
	1,2-dicloropropano
	hexacloroetano
	1,1,2,2-tetracloroetano
	tetracloruro de carbono
	1,1,1-tricloroetano
	1,1,2-tricloroetano
Alifáticos y cíclicos insaturados	cloropreno
	cloruro alílico
	cloruro de vinilo
	1,1-dicloroetileno
	1,3-dicloropropeno
	hexaclorobutadieno
	hexaclorociclopentadieno

Tabla 1.1 Contaminantes organoclorados registrados por la EPA
(Continuación)

Grupo	Compuesto
Aromáticos	benzotricloruro
	bifenilos policlorados
	cloruro de bencilo
	clorobenceno
	1,4-diclorobenceno
	hexaclorobenceno
	2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina
	2,3,7,8-tetraclorodibenzo furano
	1,2,4-triclorobenceno
Oxigenados	ácido dicloroacético
	clorometil metil éter
	dicloroetil éter
	1-cloro-2,3-epoxipropano
	2-cloroacetofenona
Pesticidas y herbicidas	aldrín
	clordano
	clordecona
	dieldrín
	endosulfán
	endrín
	hexaclorociclohexano
	heptaclor
	metoxicloro
	pertano
	toxafén
	diclorofenoxiherbicidas
	triclorofenoxiherbicidas

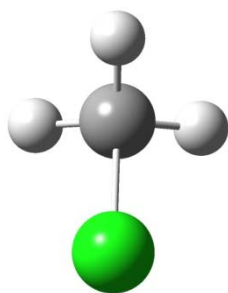
Entre los contaminantes organoclorados registrados por la EPA se incluyen los CMs, algunos de los cuales -DCM y TCM- se encuentran entre los compuestos que se emiten en mayor proporción a la atmósfera. En el tratamiento de estos contaminantes, además del MCM, se centra el presente

trabajo. El cuarto CM, tetracloruro de carbono (TTCM), sólo se emplea en ciertas aplicaciones industriales ya que su uso se ha restringido severamente debido a su alta peligrosidad.

1.1.1 CLOROMETANOS

A continuación se resumen las propiedades de los CMs objeto de estudio en esta Tesis, así como sus principales usos, fuentes de emisión y límites de exposición a cada uno de ellos fijados por distintos organismos con competencias en medio ambiente.

1.1.1.1 Monoclorometano



<i>Punto de ebullición</i>	-24,2°C
<i>Punto de fusión</i>	-97,4°C
<i>Densidad relativa (agua = 1)</i>	0,00222
<i>Solubilidad en agua</i>	0,5 g/100 mL
<i>Presión de vapor a 20°C</i>	475 kPa
<i>Densidad relativa de vapor (aire = 1)</i>	1,8
<i>Temperatura de autoignición</i>	625°C

El monoclorometano o cloruro de metilo (CH_3Cl) es un gas incoloro y de olor acre. Se mezcla bien con el aire, formando fácilmente mezclas explosivas. Ataca a metales, resinas y plásticos, y se descompone al calentarlo intensamente y en contacto con agua, produciendo humos tóxicos y corrosivos de cloruro de hidrógeno y formaldehído (ATSDR CAS#: 74-87-3; IPCS: 0237).

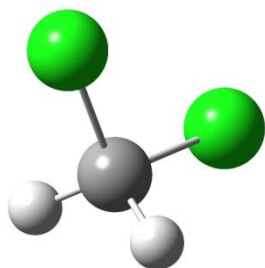
La mayor parte del MCM liberado al medio ambiente proviene de fuentes naturales (cerca del 99%), como producto de reacciones químicas que tienen lugar en océanos o en la combustión de pasto, madera o carbón. Fuentes antropogénicas de MCM son el humo de cigarrillos, los gases provenientes de la quema de plásticos, el aislante de poliestireno, los propulsores de aerosoles y las piscinas con cloro. En el pasado también se empleaba como refrigerante, agente espumante, pesticida o fumigante, aplicaciones ya en desuso debido a su toxicidad. Hoy en día, casi todo el

MCM producido industrialmente suele emplearse en la composición de otras sustancias como siliconas (72% de la producción), productos químicos agrícolas (8%) o metilcelulosa (6%) (ATSDR CAS#: 74-87-3).

Puede encontrarse en la atmósfera (en bajas concentraciones, aunque puede tardar años en degradarse), aguas superficiales y subterráneas (donde también se degrada lentamente, si bien ciertos microorganismos pueden acelerar el proceso), y en el suelo. El MCM presente en suelos y aguas se evapora rápidamente, razón por la que la mayor parte del MCM emitido al medio ambiente acaba en la atmósfera, donde puede llegar a alcanzar concentraciones nocivas y desde donde se puede absorber por inhalación o a través de la piel. El MCM es corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio, pudiendo originar edema pulmonar. Según la EPA, es un potencial cancerígeno, pudiendo, además, dañar el hígado, los riñones y el sistema central, y causar la muerte. Por eso, la Agencia para la Seguridad y la Salud en el Trabajo (OSHA, *Occupational Safety & Health Administration*) ha establecido un límite de exposición promedio de 50 ppm_v durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas a la semana (ATSDR CAS#: 74-87-3; IPCS: 0237).

El MCM se ha identificado en al menos el 20% de los enclaves de la Lista Nacional de Prioridades (NPL, *National Priorities List*) registrados por la EPA en EE.UU. Aparece en la Lista de Sustancias Peligrosas (*Hazardous Substance List*) y, como antes se ha indicado, está sujeto a reglamentación por la OSHA. Su peligrosidad queda evidenciada al aparecer citado en la ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*), el NIOSH (*National Institute for Occupational Safety & Health*) y la IARC (*International Agency for Research on Cancer*) entre otros.

1.1.1.2 Diclorometano



<i>Punto de ebullición</i>	40°C
<i>Punto de fusión</i>	-95,1°C
<i>Densidad relativa (agua = 1)</i>	1,3
<i>Solubilidad en agua a 20°C</i>	1,3 g/100 mL
<i>Presión de vapor a 20°C</i>	47,4 kPa
<i>Densidad relativa de vapor (aire = 1)</i>	2,9
<i>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1)</i>	1,9
<i>Temperatura de autoignición</i>	640°C

El diclorometano o cloruro de metileno (CH_2Cl_2) es un líquido incoloro, muy volátil, levemente soluble en agua y con un olor ligeramente dulce. Ataca a algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos, y en contacto con una fuente de calor se descompone formando humos tóxicos y corrosivos (ATSDR CAS#: 75-09-2; IPCS: 0058).

Se produce, mayoritariamente, por cloración de metano o de metanol, formándose MCM como producto intermedio. Debido a sus particulares propiedades físicas y químicas (gran estabilidad, no inflamabilidad, elevada capacidad de extracción...) su uso en la industria está muy extendido. Principalmente se utiliza en las industrias farmacéutica -para la fabricación de esteroides, antibióticos y vitaminas- y química -como desengrasante, en la limpieza en seco, en la formulación de decapantes, adhesivos y pinturas, como extractor en la industria alimentaria...- (ATSDR CAS#: 75-09-2).

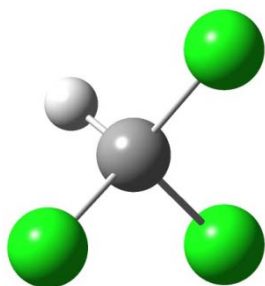
La práctica totalidad del DCM emitido al medio ambiente deriva de su producción, transporte, uso y almacenamiento, así como de los efluentes residuales de ciertos procesos industriales y de instalaciones de tratamiento de aguas. La mayoría de estas emisiones se producen en forma de gases a la atmósfera (86%). Del resto, el 12% acaba en el suelo, y sólo el 2% en el agua. Sin embargo, el DCM presente en las aguas superficiales se evapora rápidamente, y las aguas subterráneas y suelos contaminados por este compuesto suelen tratarse por *air stripping*, de manera que esta fracción de DCM también acaba parcialmente emitiéndose a la atmósfera (ATSDR CAS#: 75-09-2).

La principal vía de degradación del DCM en la atmósfera es la reacción con radicales hidroxilo generados fotoquímicamente. Pero esta degradación es bastante lenta, estimándose un tiempo de vida medio de 130 días, por lo que puede recorrer largas distancias antes de desaparecer. Por todo esto, el DCM puede alcanzar concentraciones nocivas en la atmósfera fácilmente, pudiéndose absorber por inhalación, a través de la piel o por ingestión. La exposición a este contaminante puede provocar enrojecimiento de la piel, sensación de quemazón, quemaduras graves en los ojos e incluso la pérdida de conocimiento. Además, su ingestión puede originar neumonitis química y existen evidencias de sus efectos cancerígenos (ATSDR CAS#: 75-09-2; IPCS: 0058).

El DCM se ha identificado en más de la mitad de los enclaves de la NPL, y aparece entre los 17 compuestos químicos altamente peligrosos incluidos en el Programa de Reducción de Emisiones de la EPA. Además, la Organización Mundial de la Salud (OMS), la IARC y el NIOSH lo consideran potencialmente cancerígeno. Todo esto ha llevado a establecer límites cada vez más exigentes en cuanto a su emisión al medio ambiente y a la exposición máxima a que puede someterse el ser humano:

- La OSHA ha establecido un límite de exposición de 25 ppm_v durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas a la semana, o de 125 ppm_v en 15 minutos.
- La OMS ha fijado un valor de 3 mg m⁻³ en 24 horas.
- La EPA recomienda que la exposición de niños a este tóxico no supere los 10 mg · L⁻¹ durante 1 día o 2 mg · L⁻¹ durante un periodo de 10 días.
- Los umbrales de emisión de DCM establecidos en España por el RD 508/2007, son:
 - emisión a la atmósfera: 1.000 Kg al año
 - emisión al agua: 10 Kg al año
 - emisión al suelo: 10 Kg al año

1.1.1.3 Cloroformo



<i>Punto de ebullición</i>	62°C
<i>Punto de fusión</i>	-64°C
<i>Densidad relativa (agua = 1)</i>	1,48
<i>Solubilidad en agua a 20°C</i>	0,8 g/100 mL
<i>Presión de vapor a 20°C</i>	21,2 kPa
<i>Densidad relativa de vapor (aire = 1)</i>	4,12
<i>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1)</i>	1,7

El cloroformo, triclorometano o tricloruro de metilo (CHCl_3) es un líquido incoloro, volátil, no inflamable, con un olor agradable y un sabor ligeramente dulce. Se evapora muy rápidamente y posee una solubilidad escasa en agua, aunque es miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos. Ataca al plástico, caucho y otros recubrimientos, y en contacto con superficies calientes o llamas genera humos tóxicos e irritantes de cloruro de hidrógeno, fosgeno y cloro. Además, se descompone lentamente por la acción de la luz y el aire (ATSDR CAS#: 67-66-3; IPCS: 0027).

Se produce industrialmente por cloración de metano o metanol. Y se utiliza fundamentalmente como disolvente, dada su alta estabilidad y miscibilidad con compuestos orgánicos, siendo también muy apreciado en síntesis orgánica. También se emplea en biología molecular para la extracción de ADN o la fijación de muestras histológicas, y como componente en algunos extintores de incendios, en la fabricación de colorantes, y como fumigante e insecticida genérico. Además, se trata de una sustancia con propiedades anestésicas y efectos antihistamínicos, aunque en la actualidad tales usos han sido abandonados debido a su alta toxicidad (ATSDR CAS#: 67-66-3).

La mayor parte del TCM presente en el medio ambiente proviene de la industria, a través de efluentes líquidos y gaseosos. El TCM presente en las aguas superficiales se evapora rápidamente a la atmósfera, donde se degrada lentamente por fotólisis, generando gases tóxicos (fosgeno, cloruro de hidrógeno). No se retiene bien en el suelo, por lo que puede filtrarse a través

del mismo, contaminando las aguas subterráneas, donde resulta muy persistente (ATSDR CAS#: 67-66-3).

Al evaporarse, alcanza muy rápidamente una concentración nociva en el aire. Se puede absorber por inhalación, por contacto a través de la piel y por ingestión. Su inhalación durante un corto espacio de tiempo puede causar mareos, cansancio y dolor de cabeza. Si esta se prolonga, provoca alteraciones en órganos vitales, como el hígado, los riñones, el corazón y el sistema nervioso central. El contacto con la piel puede producir úlceras, enrojecimiento, dermatitis y dolores agudos (ATSDR CAS#: 67-66-3; IPCS: 0027).

Se ha identificado en, al menos, la mitad de los enclaves de la NPL registrados por la EPA, y la OSHA, la EPA y la IARC, entre otros, han determinado que es cancerígeno. Debido a su peligrosidad se han establecido las siguientes limitaciones en cuanto a la emisión y exposición a este contaminante:

- La OSHA ha establecido un límite de 50 ppm_v o 240 mg m³ en el aire del lugar de trabajo, durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas a la semana.
- El NIOSH recomienda que su concentración en el lugar de trabajo no sea superior a 2 ppm_v en 1 hora.
- La EPA limita la exposición en agua potable a 100 µg ·L⁻¹.
- Los umbrales de emisión de TCM establecidos en España por el RD 508/2007, son:
 - emisión a la atmósfera: 500 Kg al año
 - emisión al agua: 10 Kg al año

1.1.2 MARCO LEGAL

Dado que la contaminación atmosférica constituye una amenaza para la salud pública y el medio ambiente, se ha convertido en una de las

preocupaciones principales de la Unión Europea, habiéndose desarrollado un amplio marco normativo.

Tras la adopción de la *Directiva Marco* sobre la calidad del aire ambiente, la Comisión Europea buscó nuevos objetivos en materia de calidad del aire, con el fin de proteger la salud humana y los ecosistemas. Así, entre 1999 y 2000 se aprobaron las *Directivas de desarrollo en materia de calidad del aire*, por las que los Estados miembros y sus autoridades locales deben controlar la calidad del aire, informar al público e introducir planes y programas de mejora en los casos en que no se satisfagan los requisitos establecidos. Por otro lado, se está trabajado en la lucha contra la acidificación, el ozono y la eutrofización, en colaboración con el *Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia* de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (CEPE-ONU/CLRTAP) y se han aprobado una serie de límites máximos nacionales de emisión.

A continuación se relacionan, por orden cronológico, las principales disposiciones legales, en la Unión Europea primero y en España a continuación, en relación a la emisión de los CMs objeto de estudio en esta Memoria:

Directiva 94/63/CE, sobre el control de emisiones de COVs resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio.

Directiva 96/61/CE, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (IPPC). En ella se establecen medidas para evitar o reducir las emisiones a la atmósfera, agua y suelo, con el fin de alcanzar un alto nivel de protección del medio ambiente. Fue modificada por el *Reglamento 166/2006/CE*, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes.

Decisión 2000/479/CE, relativa a la elaboración de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE.

Directiva 2001/81/CE, sobre techos nacionales de emisiones de determinados contaminantes atmosféricos. Para alcanzar su cometido, esta Directiva estableció unos límites de emisión para el año 2010 que, en el caso de España, fueron los siguientes:

NO _x	847 Gg
COV	662 Gg
SO _x	746 Gg
NH ₃	353 Gg

Directiva 2004/42/CE, relativa a la limitación de las emisiones de COVs debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos.

Decisiones 2005/166/CE y 280/2004/CE, relativas a la creación de un mecanismo para el seguimiento de las emisiones de gases de efecto invernadero en la Comunidad y para la aplicación del *Protocolo de Kioto*. En ellas se establecen los requerimientos para la presentación de informes de progresos efectuados para el cumplimiento de los requisitos marcados por el Protocolo de Kyoto.

Directivas 2008/1/CE y 2008/50/CE, relativas a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Donde se definen y establecen los objetivos de calidad del aire para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto y mediante las cuales se pretende obtener información sobre la calidad del aire ambiente, con el fin de ayudar a combatir la

contaminación atmosférica y hacer que esa información llegue a manos de los ciudadanos.

Decisión 406/2009/CE, sobre el esfuerzo de los Estados miembros para reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero a fin de cumplir los compromisos adquiridos por la Comunidad hasta el año 2020.

Reglamento 1005/2009, sobre las sustancias que reducen la capa de ozono.

Reglamento 744/2010, que modifica, por lo que respecta a los usos críticos de halones, el Reglamento 1005/2009.

La legislación europea que afecta a las emisiones de CMs ha ido incorporándose al derecho español a través de los siguientes textos legales:

Real Decreto 2102/1996, sobre el control de emisiones de COVs resultantes de almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio.

Real Decreto 117/2003, sobre limitación de emisiones de COVs debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.

Real Decreto 227/2006, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de COVs en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos.

Ley 34/2007, relativa a la calidad del aire y protección de la atmósfera, estableciendo las bases jurídicas para el control de la contaminación atmosférica en el territorio español. Tiene por objeto la prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica, con el fin de evitar o reducir los daños que puedan derivarse de ésta.

Real Decreto 508/2007, que obliga a los titulares de los complejos industriales que realicen alguna actividad de las incluidas en su anexo I a informar de las emisiones que generan por su actividad. Asimismo, obliga a las Autoridades Competentes a validar la información, a implantar el Registro PRTR y a garantizar el acceso del público a su información.

Resolución de 14 de enero de 2008, por la que se aprueba el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones, conforme a la Directiva 2001/81/CE.

Instrumento de Ratificación del Protocolo sobre registros de emisiones y transferencias de contaminantes, hecho en Kiev el 21 de mayo de 2003.

Reunión del 4 de noviembre de 2011, donde el Consejo de Ministros acuerda aprobar el Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire, con el objetivo general de reducir las emisiones de los precursores de ozono.

Real Decreto 100/2011, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.

Adecuar los procesos industriales existentes a la legislación ambiental obliga a realizar cuantiosas inversiones económicas en las instalaciones y a considerar emplazamientos diferentes para los nuevos proyectos, cosa que difícilmente pueden asumir muchas de las infraestructuras operativas, por lo que aún hoy hay muchos procesos en los que se emiten cantidades importantes de contaminantes de distinta naturaleza, superándose, en no pocos casos, los límites de emisión legalmente establecidos. Esta situación afecta, desde luego, a los CMs, lo que exige el desarrollo de tecnologías más limpias, efectivas y económicamente viables para la eliminación o

minimización de estos contaminantes de los efluentes industriales antes de su emisión al exterior, en aquellos casos en los que no sea posible su sustitución por otros compuestos menos peligrosos.

1.2 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS EN CORRIENTES GASEOSAS

Se han desarrollado distintas tecnologías para la eliminación de contaminantes organoclorados de corrientes gaseosas (Figura 1.1) (Kennes et al., 1994; Surprenant et al., 1998; de Pedro, 2007):

- Tratamientos no destructivos, que permiten la recuperación de los compuestos.
- Tratamientos destructivos, en los que los compuestos son transformados en otros.

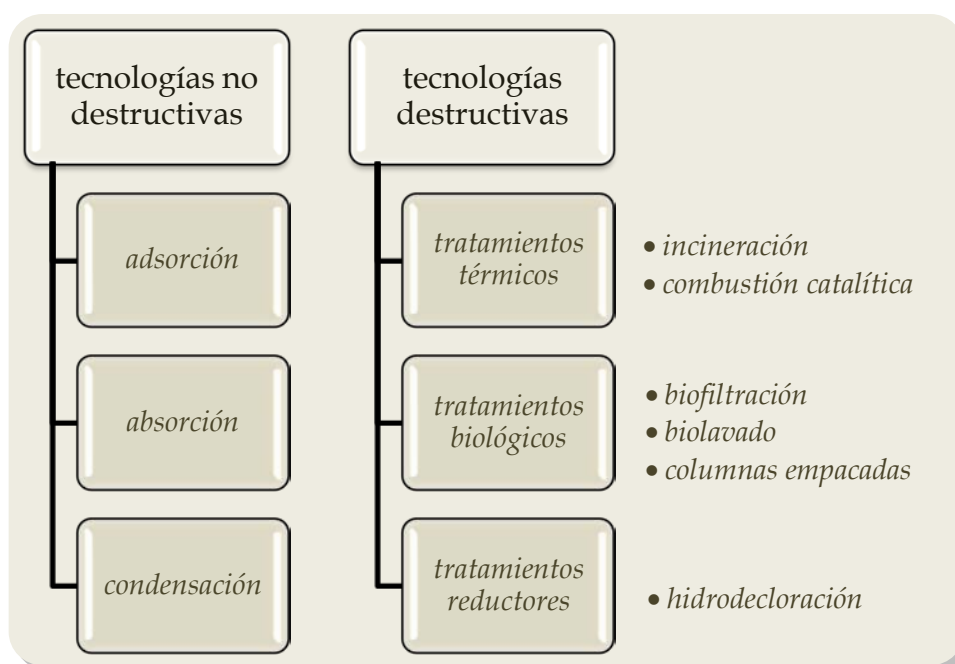


Figura 1.1 Tratamientos de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados

A pesar de su implantación, estos procesos presentan una serie de limitaciones técnico-económicas y/o ambientales.

Por una parte, los tratamientos no destructivos se basan en la transferencia del contaminante a otra fase, generándose un residuo que debe ser tratado, por lo que la clave de la economía de estos procesos radica en la posibilidad de regeneración y/o adecuada gestión del material empleado (Lemus et al., 2012). Además, las bajas concentraciones de estos contaminantes en los efluentes residuales reales reducen la eficacia y viabilidad de estas operaciones de separación física. Así, los procesos de absorción no resultan efectivos para tratar corrientes con concentraciones de organoclorado menores de 500 ppm_v o caudales de gas inferiores a 2.000 m³ h⁻¹, y para alcanzar eficacias de eliminación moderadas (>50 %) mediante condensación son necesarias concentraciones de contaminante mayores de 5.000 ppm_v y caudales de gas por debajo de 20.000 m³ h⁻¹ (de la Fuente y Martín, 1998). Estas consideraciones limitan considerablemente su aplicación en la práctica.

El empleo de técnicas que permitan la destrucción del contaminante organoclorado supone una interesante alternativa a los procesos no destructivos. Sin embargo, estas tecnologías también presentan algunas limitaciones.

En los tratamientos térmicos, por una parte, deben tenerse en consideración los altos valores de energía de activación que caracterizan la combustión de organoclorados -en comparación con la de los correspondientes hidrocarburos (Blanco et al., 1999)-. La oxidación completa de estos compuestos requiere alcanzar temperaturas superiores a 1.000°C, lo que puede resultar problemático desde un punto de vista técnico-económico. Además, las altas temperaturas requeridas suponen el riesgo añadido de formación de óxidos de nitrógeno (NO_x). El empleo de catalizadores adecuados puede reducir la temperatura de trabajo a valores entre 300 y 550°C, lo que, además de suponer un importante ahorro energético, evita la formación de NO_x (Haber et al., 1999). Sin embargo, el principal inconveniente de los tratamientos térmicos deriva de la posibilidad cierta de

combustión incompleta, lo que puede conducir a la formación de productos altamente tóxicos, como dioxinas, cloro-furanos o fosgeno, sobre todo en la combustión catalítica, que opera a menores temperaturas (Michael et al., 1993; Lago et al., 1996; Bonny et al., 1997; Brukh et al., 2004).

Por otra parte, entre los tratamientos biológicos la bio-filtración es el más empleado para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con organoclorados (Kennes y Thalasso, 1998), pues el bio-lavado y las columnas empacadas resultan poco eficaces para el tratamiento de compuestos con baja solubilidad en agua. Sin embargo, el empleo de filtros biológicos queda limitado al tratamiento de corrientes con bajas concentraciones de organoclorados (de la Fuente y Martín, 1998), y cuando en la corriente residual a tratar existen otros compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables la eficacia del proceso disminuye (Ergas et al., 1995).

Para mejorar la eficacia de estas tecnologías, en ocasiones se usan de forma combinada. Como alternativa, en los últimos años se han empezado a desarrollar nuevas tecnologías que buscan conjugar un coste de operación moderado con una elevada eficacia: los tratamientos reductores.

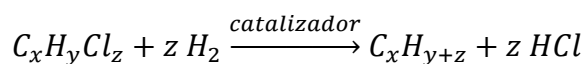
Los tratamientos reductores consisten en la adición de un agente reductor a la corriente contaminada, para transformar los contaminantes organoclorados en los correspondientes hidrocarburos. Estos tratamientos suelen realizarse en presencia de un catalizador. Como agentes reductores se pueden utilizar, además de H_2 , otras sustancias, como metales, sales orgánicas e inorgánicas, hidracina, alcoholes o CO. Sin embargo, estas suelen presentar limitaciones de carácter técnico y económico de cara a su aplicación. En el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados, el agente reductor más empleado es el H_2 , denominándose el proceso hidrodecloración catalítica, que como se verá a continuación, permite tratar un amplio intervalo de concentraciones de estos contaminantes, trabajando a una temperatura y presión moderadas,

transformándolos en productos mucho menos tóxicos que los compuestos de partida.

1.3 HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

La HDC constituye una tecnología emergente para el tratamiento de compuestos organoclorados, con buenas perspectivas de futuro, ya que es una técnica simple, segura y efectiva (Urbano y Marinas, 2001). Se basa en la ruptura del enlace carbono-cloro vía hidrogenación, para dar lugar al hidrocarburo correspondiente (Won, 2012), con la formación de cloruro de hidrógeno como producto secundario.

Básicamente, esta reacción puede esquematizarse como sigue:



Como agente reductor se ha descrito el uso de hidruros metálicos, ácido fórmico o hidracina, pero el hidrógeno molecular parece tener las mejores perspectivas para la aplicación industrial de esta tecnología (Miyabe et al., 2003; Aristizábal et al., 2004; Halász et al., 2004; Kopinke et al., 2004; Huang, C.-C. et al., 2012).

El proceso requiere el uso de un catalizador que aumente la velocidad de reacción, permitiendo que pueda llevarse a cabo en condiciones de operación suaves. Los más utilizados están basados en metales nobles (Rh, Pd, Pt...) soportados sobre diversos materiales (carbón activo, alúmina, sílice...), dada la capacidad de estos metales para llevar a cabo la adsorción disociativa de hidrógeno, que constituye la primera etapa del proceso, a la que sigue la hidrogenólisis del enlace C-Cl, con la posterior formación de la correspondiente especie hidrogenada y HCl.

La reacción de HDC se usa tanto en la transformación de compuestos clorados en otros productos con mayor valor industrial y/o comercial, como en el tratamiento de corrientes residuales. En lo que se refiere al tratamiento

de efluentes gaseosos, la bibliografía científica recoge diversos trabajos en los que se emplea esta tecnología para eliminar una amplia variedad de compuestos, como dioxinas, furanos, clorobencenos, clorofluorocarbonos e hidrocarburos alifáticos clorados (Karpiński et al., 1996; Prati y Rossi, 1999; Lingaiah et al., 2000; Sai Prasad et al., 2000; Bonarowska et al., 2002; Aristizabal et al., 2004; Ramos et al., 2004; de Pedro et al., 2006; Jujjuri et al., 2006; Legawiec-Jarzyna et al., 2006; López et al., 2006; Babu et al. 2009; Drelinkiewicz et al., 2009; Bueres et al., 2010; Ordóñez et al., 2010).

Entre las ventajas de la HDC, cabe señalar las condiciones suaves de operación (presión y temperatura) a las que puede llevarse a cabo, y la menor toxicidad de los productos de reacción respecto a los generados por otras técnicas, como los procesos de oxidación (Noelke y Rase, 1979; Finocchio et al., 2002). Además, la HDC resulta efectiva para depurar corrientes con un amplio intervalo de concentraciones, y permite controlar la selectividad a los productos de reacción mediante el catalizador adecuado. Sin embargo, aun quedan aspectos que requieren un mayor y mejor conocimiento de cara a la implantación de esta técnica a escala industrial. En este sentido, la desactivación de los catalizadores constituye uno de los principales problemas a resolver.

1.3.1 HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE CLOROMETANOS: ESTADO DEL CONOCIMIENTO

En los últimos años, el número de publicaciones relacionadas con la HDC ha aumentado notablemente, reflejando el creciente interés por esta técnica (Figura 1.2). Estas publicaciones incluyen artículos científicos, patentes y trabajos de revisión, que hacen referencia a una amplia variedad de compuestos, en fase líquida o gaseosa, usando distintas condiciones de operación (Dodson y Rase, 1978; Bae et al., 2001; Urbano y Marinas, 2001; Bonarowska et al., 2002; Aristizabal et al., 2004; Kovalchuk y d'Itri, 2004; Legawiec-Jarzyna et al., 2006; Yoneda et al., 2007; Keane, 2011). Sin embargo,

los trabajos dedicados a la HDC de CMs en corrientes gaseosas, a bajas concentraciones, como corresponde con la composición típica de los efluentes residuales gaseosos, aun son escasos.

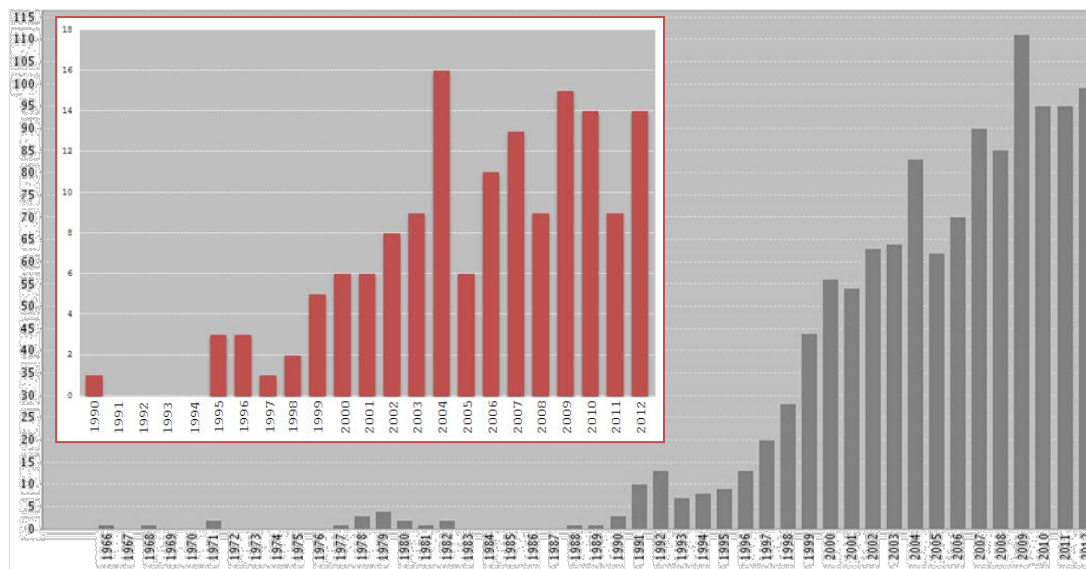


Figura 1.2 Evolución de las publicaciones científicas sobre HDC (gris) y específicamente de CMs (rojo) (fuente: Web Of Knowledge)

A continuación se presenta un resumen de la bibliografía relativa al estado actual de la HDC de CMs, centrándonos en diferentes aspectos.

Catalizadores empleados:

En el estudio de la HDC de CMs se han empleado una gran variedad de catalizadores. La elección del catalizador determina tanto la conversión, como la selectividad, y la estabilidad del mismo constituye un aspecto esencial de cara a su aplicación potencial. Los más comunes están basados en metales nobles como fase activa (Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt y Au), siendo Pd, Pt, Rh y Ru los empleados con mayor frecuencia (Creyghton et al., 1995; Kulkarni et al., 1999; Prati y Rossi, 1999; Gómez-Sainero et al., 2000; Ordóñez et al., 2000B; Mori et al., 2004A). Entre ellos, los catalizadores de Pd y Pt han demostrado una alta actividad en la HDC de distintos compuestos, siendo además muy selectivos a productos completamente dechlorados, sobre todo los de Pd, dada la capacidad de estos metales para disociar la molécula de H₂

y promover la hidrogenolisis de los enlaces C-Cl (González et al., 2009; Álvarez-Montero et al., 2010A; Álvarez-Montero et al., 2011; Keane, 2011).

En los catalizadores sólidos, los metales suelen estar “soportados”, es decir, dispersos en un segundo material, de manera que se mejora su eficacia y/o minimiza su coste. Además, es común que soporte y fase activa interactúen, afectando a la reacción catalítica, al aumentar el área superficial, disminuir la sinterización y/o mejorar la estabilidad térmica y química del catalizador final, quedando patente que el soporte empleado es un factor determinante en el comportamiento de los catalizadores (Kim et al., 1995; Legawiec-Jarzyna et al., 2006). Entre los soportes más estudiados se encuentran el carbón activo (CA), las zeolitas y diversos óxidos como alúmina, sílice, óxido de titanio u óxido de manganeso (Creighton et al., 1995; Kim et al., 1995; Choi et al., 1996; Juszczuk et al., 1998; Moon et al., 1998; Ordoñez et al., 2002; Amorim y Keane, 2008).

En los últimos años, además, con el objeto de mejorar sus propiedades, se están empleando cada vez más catalizadores cuya fase activa está formada por más de un metal, de forma que puedan aprovecharse propiedades diferenciales con un mejor resultado en términos de comportamiento global y economía (Dodson y Rase, 1978; Martino et al., 1999; Ordoñez et al., 2000B; Golubina et al., 2004; Cao y Li, 2005A; Bae et al., 2007; Lu et al., 2010). Una de las principales ventajas observadas en estos catalizadores es la mejora de la dispersión de la fase activa (Cao y Li, 2005A; Yuan et al., 2007; Legawiec-Jarzyna et al., 2009).

Factores como la cantidad de metal empleada o el método de preparación del catalizador resultan claves, al poder controlar propiedades como el área superficial, el tamaño de partícula o la porosidad. El método de preparación más utilizado se basa en la impregnación a humedad incipiente, aunque algunos autores también han empleado la impregnación con líquido en exceso, el intercambio iónico, el método sol-gel, la precipitación-desorción o el método rédox directo, estos últimos usados en la preparación de

catalizadores bimetálicos (Heinrichs et al., 1997; Aristizábal et al., 2004; Alvarez-Montero et al., 2010A). Pero es con los métodos de impregnación con los que, en general, se obtienen las distribuciones más uniformes de la fase activa sobre la superficie del catalizador, mientras que con las otras técnicas el metal puede quedar confinado en el interior del soporte, resultando menos accesible a los reaccionantes. Aristizábal et al. (2004) observaron que la impregnación de paladio sobre distintos materiales (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), conducía a catalizadores notablemente más activos y selectivos hacia CH_4 en la HDC de DCM que los preparados por el método sol-gel.

La cantidad de fase activa empleada también influye notablemente en la actividad catalítica, encontrándose que un aumento en la carga de metal puede afectar positivamente a la conversión del contaminante (Lu et al., 2010), así como a la selectividad a distintos productos de reacción (Golubina et al., 2004). Pero la dispersión de la fase activa sobre el soporte también puede verse afectada por la cantidad de metal en el catalizador, pudiendo empeorar al aumentar la carga metálica. Así, González et al. (2006) compararon catalizadores con distinta carga de Pd, observando que los que contenían mayor cantidad de fase activa presentaban valores de dispersión más bajos y tamaños de partícula mayores. Lo mismo observaron Ramos et al. (2004) al estudiar las propiedades físico-químicas de varios catalizadores de Pd soportado sobre distintos materiales carbonosos. A la vista de las observaciones de estos y otros autores (Coq et al., 1993; Coq et al., 1995; Juszczuk et al., 1998; Malinowski et al., 1998), parece que para conseguir una alta actividad resulta importante una buena dispersión del metal, ya que esta se traduce en un mayor número de centros activos. Sin embargo, en algunos estudios, cuando la dispersión es demasiado alta y, por tanto, las partículas metálicas demasiado pequeñas, la actividad catalítica empeora, debido a la menor actividad de dichas partículas (Juszczuk et al., 1998). Así, Malinowski et al. (1998) evaluaron el efecto de la dispersión en la HDC de DCM, comparando la actividad de varios catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con distinto

contenido metálico, en los que el metal presentaba distinto grado de dispersión, observando un descenso acusado en la actividad catalítica al aumentar la dispersión de Pd. A la misma conclusión llegaron González et al. (2008) al comparar la actividad de una serie de catalizadores de Pd soportado sobre TiO_2 y Al_2O_3 en la HDC de DCM, al variar el contenido y grado de dispersión del Pd. Por otra parte, algunos autores han observado que una mayor o menor dispersión de la fase activa también puede afectar a la selectividad de la reacción. Karpinski et al. (Juszczyk et al., 1998; Malinowski et al., 1998; Legawiec-Jarzyna et al., 2004A) estudiaron la HDC de CCl_2F_2 con catalizadores de Pd, y observaron que cuando la fase activa se encuentra poco dispersa, es más susceptible de bloqueo por deposición de especies carbonosas, por lo que la interacción con las moléculas reaccionantes será más débil, aumentando, por tanto, la selectividad hacia productos parcialmente halogenados. Por otra parte, varios autores han propuesto que en el mecanismo de este tipo de reacciones, la eliminación del primer átomo de Cl es la etapa determinante de la velocidad, por lo que se requiere un centro activo adyacente que adsorba las especies intermedias formadas, lo que será más probable en catalizadores con menor dispersión (Ahn et al., 1996; Early et al., 1999).

Por su parte, además del soporte, el precursor de la fase activa o los tratamientos de activación empleados repercuten sobre el entorno químico del metal, pudiendo modificar su densidad electrónica. Esto también afectará al comportamiento catalítico, favoreciendo la formación de determinados intermedios y, por tanto, influyendo directamente sobre la selectividad. Ramos et al. (2004) estudiaron la HDC de CCl_2F_2 con catalizadores Pd/CA y observaron que cuando los grupos oxigenados superficiales del CA actúan como aceptores de electrones, promueven la deficiencia electrónica del Pd, favoreciendo la desorción de $^*\text{CF}_2$ y aumentando la selectividad a CH_2F_2 respecto a CH_4 . Así mismo, Cao y Jiang (2005B) observaron que, al añadir Ga a un catalizador de Pt/ MgF_2 usado en la HDC de TTCM, se modificaban las propiedades electrónicas de los centros activos de Pt, favoreciéndose la

formación de TCM y disminuyendo la adsorción del TTCM. Por su parte, Imre et al. (2005) determinaron que la selectividad en la HDC de TTCM con Pd o Pt sobre zeolitas depende tanto de la fuerza de enlace entre los intermedios de reacción y el metal como de los centros ácidos presentes en el catalizador.

Clorometanos tratados:

El CM más estudiado en la bibliografía es el TTCM (Choi et al., 1996; Zhang y Beard, 1998; Gómez-Sainero et al., 2000; Golubina et al., 2003), ya que, como se ha comentado anteriormente, es objeto de restricciones legales particularmente severas. Por su parte, los trabajos relativos a la HDC de MCM (Alvarez-Montero et al., 2010A; Chen et al., 2010), DCM (Mori et al. 2002; Lopez et al. 2003; Lopez et al., 2006) y TCM (Dodson y Rase, 1978; Noelke y Rase, 1979; Mori et al., 2001) son todavía escasos, si bien su número ha ido aumentando progresivamente en los últimos años.

Muchos de los trabajos dedicados a la HDC de TTCM están orientados a la obtención de TCM, cuyas aplicaciones, como se ha visto anteriormente, son muy variadas (Choi et al., 2006; Choi et al., 2007). Destacan los trabajos de Weiss et al. (1971; 1982) y Kim et al. (1995), que utilizaron catalizadores de Pt soportados sobre distintos materiales. Sin embargo, existen también trabajos centrados en la HDC completa del TTCM. Así, Lokteva et al. (2000) lograron unos niveles altos de decloración de TTCM con catalizadores Pd/CA, siendo CH₄ el producto principal, pero obteniendo también hidrocarburos de hasta 4 átomos de carbono. Por su parte, Ordóñez et al. (2001A) observaron que con un catalizador de Pt, si bien se conseguía una alta conversión de TTCM, la decloración resultaba incompleta, mientras que con un catalizador de Pd, la conversión de TTCM era menor, pero obtenían mayoritariamente hidrocarburos no clorados.

También ha sido muy estudiada la HDC de DCM, obteniéndose buenos resultados en cuanto a actividad y selectividad a productos no

clorados con catalizadores de Pd y Pt. En especial, los catalizadores de Pd resultaron más activos, y conseguían una dechloración más eficaz que los de Pt, de acuerdo con los resultados de Prati y Rossi (1999), que compararon catalizadores preparados con estos dos metales soportados sobre distintos materiales, llegando a alcanzar conversiones de DCM cercanas al 90% y selectividades a metano de casi 100%. A la misma conclusión han llegado distintos autores con catalizadores de distinta naturaleza, logrando conversiones y selectividades a productos no clorados casi del 100% en varios estudios con catalizadores basados en Pd (de Pedro et al., 2006; Alvarez-Montero et al., 2010B).

En la HDC de TCM, los mejores resultados se han obtenido, de nuevo, con catalizadores de Pd y Pt, soportados sobre distintos materiales. En general, con los de Pd se ha conseguido mayor actividad, con niveles similares de conversión en condiciones de operación más suaves (Prati y Rossi, 1999).

En todos los trabajos sobre HDC de MCM encontrados en la bibliografía científica se llevan a cabo estudios comparativos con otros contaminantes clorados. Alvarez-Montero et al. (2010A) estudiaron la HDC de MCM, DCM y TCM con un catalizador de Pd sobre CA, alcanzando selectividades a productos no clorados superiores al 90% en todos los casos, y encontrando que la reactividad de estos compuestos disminuye con el número de átomos de cloro ($TCM > DCM > MCM$), al igual que observaron Gónzález et al. (2009) con catalizadores Pd/TiO₂. En este último estudio, además, se observó que al alimentar una mezcla de DCM y TCM la conversión disminuía considerablemente, cayendo entre un 35% y un 95% respecto a la obtenida alimentando cada contaminante por separado.

Condiciones de operación:

La mayoría de los estudios encontrados en la bibliografía se han realizado en reactores de lecho fijo. Pero la efectividad de un proceso como la

HDC no depende únicamente del sistema de reacción, sino que, en gran medida, depende de las condiciones de operación a las que se lleve a cabo. En la mayor parte de los estudios revisados se trabaja a presión atmosférica y a temperaturas de reacción comprendidas entre 120°C y 350°C, aunque algunos autores también han ensayado temperaturas y presiones de operación superiores. De Pedro et al. (2006; 2007) estudiaron el efecto del tiempo espacial, la temperatura de reacción y la relación molar H₂/DCM en la HDC de DCM con catalizadores Pd/CA, encontrando que al aumentar cada una de estas variables lo hace la conversión de DCM.

A la hora de seleccionar una temperatura de reacción adecuada deben tenerse en cuenta los límites de estabilidad térmica de los contaminantes a tratar, que Wu y Won (2000) determinaron experimentalmente: 875°C el MCM, 780°C el DCM, 675°C el TCM y 635°C el TTCM. Sin embargo, dado que una de las ventajas de la HDC es la de poder operar en condiciones moderadas, la temperatura máxima que se ha llegado a ensayar es 450°C, aunque en la mayoría de los estudios no se superan los 350°C. En general, se ha observado que un aumento de la temperatura de reacción favorece la conversión de contaminante, alterando la selectividad a productos (de Pedro et al., 2006; Bae et al., 2008; González et al., 2008). Sin embargo, un aumento excesivo de la misma puede suponer la sinterización del metal, favoreciendo la desactivación del catalizador (Choi et al., 1996; Ordóñez et al., 2001B; Ordóñez et al., 2003; Góralski et al., 2007).

Son pocos los trabajos que estudian la influencia del tiempo espacial sobre la actividad catalítica. En ellos, se ha observado que al aumentar el tiempo espacial, lo hace la conversión de CM, siendo este aumento más acusado a tiempos espaciales bajos (Ramos et al., 2004; Legawiec-Jarzyna et al., 2006; Góralski et al., 2007; Keane, 2011).

En cuanto a la presión de trabajo, la mayoría de los estudios se han llevado a cabo a presión atmosférica, a la que ya se obtienen, en general, muy buenos resultados. Sin embargo, algunos autores han ensayado presiones

más altas para evaluar el efecto de esta variable. Así, Bae et al. (2001) estudiaron la HDC de TTCM con Pt/Al₂O₃ a presiones de hasta 10 bar, concluyendo que se producía un aumento de la selectividad a TCM, si bien a presiones superiores a 7 bar se aceleraba la desactivación del catalizador.

El efecto de la proporción de H₂ empleada en la reacción también se ha estudiado en la bibliografía, donde se ha observado que un aumento en la relación molar H₂/CM puede mejorar considerablemente los valores de conversión obtenidos, modificando también la selectividad, aunque el efecto sobre la actividad catalítica no presenta la misma intensidad para intervalos bajos y altos de dicha relación molar (Choi et al., 1996; Aristizabal et al., 2004; de Pedro et al., 2006; Garetto et al., 2009; Prati y Rossi, 1999).

Desactivación de los catalizadores:

Constituye este un aspecto esencial de cara a la aplicación práctica de la HDC. La bibliografía describe un buen número de catalizadores con los que se alcanzan altas conversiones de CM, pero la gran mayoría de ellos sufren una rápida desactivación. Sin embargo son pocas las publicaciones en las que se aborda con una cierta profundidad el estudio de la misma. Por otra parte, dichas publicaciones revelan algunas discrepancias importantes sobre las causas de desactivación, que se ha atribuido a distintos fenómenos (Forni et al., 1997; Bartholomew, 2001; Ordóñez et al., 2001A; Urbano y Marinas, 2001; Heinrichs et al., 2003; Chakraborty et al., 2004; Legawiec-Jarzyna et al., 2004B; Amorim et al., 2005; López et al., 2006; González et al., 2009; Ordóñez et al., 2010):

- Envenenamiento de la fase activa metálica por adsorción de HCl/Cl en los centros activos del catalizador, lo que a su vez podría inducir cambios en la estructura electrónica y geométrica de la superficie catalítica (LaPierre et al., 1978; Coq et al., 1986; Fung y Sinfelt, 1987; Ordóñez et al., 2000B; Bartholomew, 2001; Ordóñez et al., 2001A; Aristizabal et al., 2004).

La operación continua en un reactor de lecho fijo, sin embargo, reduce el exceso local de HCl en el catalizador, disminuyendo la probabilidad de envenenamiento por este producto (Forni et al., 1997). Por otra parte, la naturaleza del soporte influye notablemente en el envenenamiento por HCl, como han observado Aristizábal et al. (2004) comparando el comportamiento de distintos catalizadores de Pd y Ni soportados sobre diferentes materiales en la HDC de DCM. Materiales como SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, ZrO₂ o AlF₃ pueden ser atacados por el HCl formado en la HDC (de Souza, 2005; Yuan et al., 2007). Sin embargo, el carbón activo en catalizadores Pd/CA se ha mostrado resistente al envenenamiento por HCl (Alvarez-Montero et al., 2010A; Ordóñez et al., 2010), lo que inhibe el consiguiente aumento de la acidez superficial, que favorece la formación de coque, con la consiguiente disminución de superficie específica observada con otros soportes (Coq et al., 1993; Kim et al., 1995; Moon et al., 1998; Ordóñez et al., 2001A; de Souza, 2005).

- Formación de depósitos carbonosos, en algunos casos incluyendo cloro en su constitución, que bloquean los centros activos y/o los poros del catalizador (Coq et al., 1993; Creighton et al., 1995; van de Sandt et al., 1998; Ordóñez et al., 2001A; Ordóñez et al., 2003; Mori et al., 2004B; Concibido et al., 2007; Ordóñez et al., 2007; González et al., 2009; Bonarowska y Karpiński, 2012).

Estos depósitos pueden ser de distinta naturaleza, y su formación depende de factores como la temperatura de reacción, el tipo y concentración de contaminante o el área superficial del soporte y la naturaleza química del mismo, en particular su acidez (Patrick y Barranco, 2006). Por un lado, la descomposición o condensación de hidrocarburos en la superficie catalítica da lugar a la acumulación de coque (compuesto, principalmente, por hidrocarburos pesados que han polimerizado, aunque su composición puede variar desde hidrocarburos de alto peso molecular, hasta carbones primarios más

o menos estructurados) (Bartholomew, 2001). Por otro lado, la acidez y estructura porosa del catalizador son determinantes en la velocidad de formación y extensión de estos depósitos, estando, en general, favorecida su formación al aumentar la acidez del soporte y el tamaño de poros (Bartholomew, 2001). Muchos soportes inorgánicos (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 ...) pueden reaccionar con el HCl formado en la reacción, disminuyendo el área y aumentando la acidez superficial del catalizador (los haluros resultantes son ácidos de Lewis), lo que favorece la acumulación de depósitos carbonosos en su superficie, bloqueando la estructura porosa y los propios centros activos (Imre et al., 2005; Góralski et al., 2007; Nieto-Márquez et al., 2007; González et al., 2009). Por su parte, el HCl u otras especies cloradas pueden modificar el estado de oxidación del metal, dando origen a nuevos centros activos. Como resultado, durante la reacción se forman oligómeros, además de los productos típicos de la HDC, que pueden quedar depositados en la superficie del catalizador. Estos depósitos carbonosos pueden constituirse, además, por adsorción de productos de reacción sobre la superficie del catalizador (Concibido et al., 2007; Alvarez-Montero et al., 2010B; Omar et al., 2011). Varios autores han observado que empleando un exceso de hidrógeno, es decir, una alta relación molar H_2/CM , se minimiza la deposición de especies fuertemente adsorbidas que pueden envenenar el catalizador (Wiersma et al., 1996; Makkee et al., 1998).

- Sinterización de las partículas metálicas (Dodson y Rase, 1978; Ordóñez et al., 2001B, Ordóñez et al., 2003; López et al., 2006).

A mayor temperatura de reacción se favorece la movilidad de las partículas metálicas, que pueden agruparse formando agregados de mayor tamaño, con la consiguiente disminución de la superficie activa disponible (López et al., 2003). Así mismo, parece que la sinterización del metal puede estar relacionada con la naturaleza del

soporte, al reaccionar con el HCl formado en la reacción (Moon et al., 1998).

- Pérdida de fase activa por formación de haluros (cloruros) metálicos superficiales (Park et al., 2002).

Cinética del proceso:

Todavía son escasos los trabajos dedicados al desarrollo de modelos cinéticos capaces de predecir la velocidad de la HDC de CMs, útiles para el diseño del reactor químico y la aplicación de esta tecnología a escala industrial.

López et al. (2003) estudiaron la cinética de la HDC de DCM con un catalizador de Pd/Al₂O₃, a tiempos espaciales entre 0,03 y 0,93 kg h mol⁻¹, temperaturas de reacción entre 250 y 350°C y una relación molar H₂/DCM de 20. Observaron que la velocidad de la reacción puede describirse bien con una ecuación de pseudo-primer orden a los tiempos espaciales más bajos, con una energía de activación de 41,1 kJ mol, aunque el modelo responde peor al aumentar el tiempo espacial. Esta situación es típica de sistemas que pueden describirse mediante modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), frecuentemente aplicados en reacciones catalizadas por sólidos (Chen et al., 2010).

De Pedro et al. (2010) también estudiaron la cinética de la HDC de DCM, con un catalizador Pd/CA, a tiempos espaciales entre 0,2 y 3,2 kg h mol⁻¹, temperaturas de reacción entre 200 y 300°C y una relación molar H₂/DCM de 100. Ajustando sus datos experimentales a distintos modelos, concluyeron que la cinética del proceso queda bien descrita con el de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante. Obtuvieron un valor de energía de activación aparente para la desaparición de DCM de 52 kJ mol⁻¹.

1.4 MATERIALES EMPLEADOS COMO SOPORTE

La bibliografía recoge una gama de materiales empleados como soportes en la preparación de catalizadores para HDC. En los apartados que siguen se resumen las propiedades más significativas de los materiales empleados como soporte en esta Tesis.

1.4.1 EL CARBÓN ACTIVADO COMO SOPORTE CATALÍTICO

El CA es un material carbonoso, esencialmente amorfo, empleado comúnmente como adsorbente, pero también como soporte catalítico y catalizador por sí mismo (en la síntesis de acetato y cloruro de vinilo, entre otras). Está constituido por microcristales con estructura de tipo grafito, en los que los planos de grafeno están desplazados y solapados entre sí, presentando un alto desorden. Al plegarse las láminas se forma la estructura porosa característica de los carbones activados (Stoeckli, 1990) (Figura 1.3).

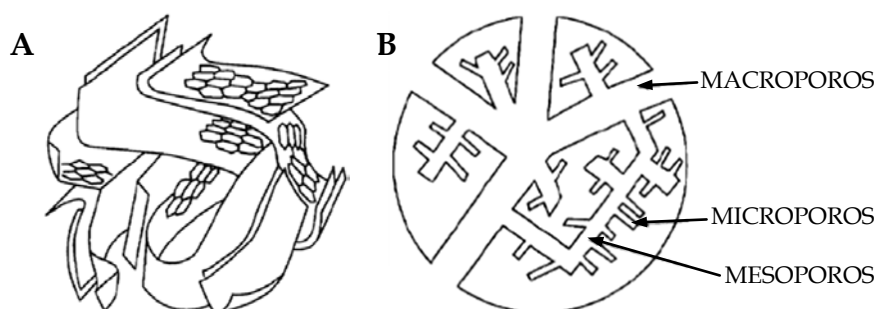


Figura 1.3 Representación esquemática de la estructura (A) y de un gránulo de carbón activo (B) (Rodríguez-Reinoso, 1998)

Entre las propiedades que hacen a los CAs idóneos para catálisis heterogénea destacan su estabilidad térmica y resistencia mecánica, su buena resistencia química –excepto a altas temperaturas en atmósfera oxidante– y su elevada porosidad y superficie específica, que les confieren una alta capacidad adsorbente. Esto permite obtener catalizadores con una alta dispersión de las especies activas (Blanco, J. y Linarte, 1976; Bansal et al., 1988).

Junto a sus excelentes propiedades texturales, los CAs presentan una variada y compleja química superficial, que influye directamente sobre sus propiedades adsorbentes y catalíticas. Esta incluye una proporción significativa de defectos estructurales, electrones desapareados, vacantes y heteroátomos. Los más abundantes son los grupos oxigenados superficiales, cuya presencia influye notablemente sobre las propiedades del carbón, pudiendo afectar a sus propiedades ácido-base o a su carácter hidrofóbico (Radovic et al., 1997; Rodríguez-Reinoso, 1998; Figueiredo et al., 1999; Moreno et al., 2001; Rey, 2010).

A todo esto puede sumársele el coste comparativamente bajo de este material, en relación con otros soportes, y la posibilidad de recuperar la fase activa por combustión cuando el catalizador se “agota”, circunstancia especialmente útil cuando dicha fase activa es cara, como es el caso de los metales nobles (Auer et al., 1998).

1.4.2 ZIRCONIAS DOPADAS SUPERÁCIDAS

El óxido de zirconio o zirconia (ZrO_2) es un sólido cristalino blanco, empleado como catalizador o soporte catalítico, con una gran estabilidad térmica y resistencia química, tanto en condiciones oxidantes como reductoras (Sharma y Singh, 2011).

Las zirconias dopadas con sulfato (ZS) y con óxido de wolframio (ZW) son sólidos superácidos que se emplean en diversos procesos de la industria química, donde han demostrado una alta actividad catalítica debido a sus centros activos ácidos (Tanabe y Yamaguchi, 1994). Sin embargo, estos materiales tienen una superficie específica no superior a $80\text{-}120\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, lo que limita sus posibilidades en algunas aplicaciones prácticas.

Dado su carácter fuertemente ácido, la ZS ha sido empleada como catalizador en un buen número de reacciones. Entre las ventajas de trabajar con este material se incluyen su naturaleza no corrosiva, su tolerancia al agua, su preparación sencilla y su fácil recuperación y reutilización, lo que le

hace muy versátil para numerosas aplicaciones. Los principales usos de la ZS incluyen reacciones de terc-butilación de fenol (Sakthivel et al., 2001), isomerización de hidrocarburos (Adeeva et al., 1998; Rezgui et al., 1998; Corma et al., 2003; Essayem et al., 2003; Li et al., 2004; Funamoto et al., 2005; Li et al., 2005; Alemán-Vázquez et al., 2010), y síntesis orgánicas de diversos productos (Patil et al., 2011). Por su parte, la ZW es un catalizador que ha demostrado una excelente actividad tanto en reacciones en fase vapor: terc-butilación de *p*-cresol (Sarish et al., 2005A), producción de biodiesel (Furuta et al., 2004) e isomerización (Corma, 1995; Corma et al., 2003), como en reacciones orgánicas en fase líquida: acetilación de alcoholes, fenoles y aminas (Reddy y Sreekanth, 2002), acetilación Friedel-Crafts de anisol (Sakthivel et al., 2004) o alquilación de fenol (Sarish et al., 2005B). Una de las ventajas de este catalizador es su alta estabilidad, al contrario de la ZS, donde un calentamiento severo en condiciones reductoras normalmente conlleva una pérdida de sulfato durante la reacción, lo que produce su desactivación (Patil et al., 2011).

Estas zirconias modificadas, de naturaleza química tan diferente a la del carbón activado, tienen baja hidrofobicidad dada su naturaleza superácida, lo que favorece la dispersión de la fase activa en la impregnación con disoluciones acuosas y modifica el estado de oxidación del metal. Su empleo como soporte catalítico permitirá estudiar el efecto de estas propiedades físico-químicas en la actividad demostrada por los catalizadores al compararlos con los preparados con CA.

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los materiales empleados a lo largo de esta investigación y los métodos seguidos para la preparación de los catalizadores. Así mismo, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades físico-químicas de dichos sistemas catalíticos y los equipos y procedimientos experimentales seguidos para evaluar la actividad de los mismos en la HDC de CMs.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1 MATERIALES EMPLEADOS

Se prepararon, caracterizaron y ensayaron varios catalizadores con distintas fases activas y soportes. Los materiales empleados se describen a continuación.

2.1.1.1 Soporte catalítico

A fin de estudiar el efecto de la naturaleza de la fase activa en la actividad catalítica, se prepararon diferentes catalizadores mono y bimetalicos, usándose como soporte dos carbones activos comerciales suministrados por *Merck* y *Erkimia* (Tabla 2.1 y Tabla 2.2).

Tabla 2.1 Ficha técnica del CA *Merck*

Nombre comercial	K30263614
Diámetro de partícula	$\leq 1,5$ mm
Metales pesados	$< 0,01\%$ (p/p)
Cenizas (600°C)	$< 5\%$ (p/p)
Sustancias solubles en ácido nítrico	$< 5\%$ (p/p)
Sustancias solubles en agua	$< 2\%$ (p/p)

Tabla 2.2 Ficha técnica del CA *Erkimia*

Nombre comercial	Supersorbón K
Tamaño de partícula	4,0 – 13,0 mm
Densidad aparente	~ 400 kg m ⁻³
Contenido en agua	$< 5\%$
Contenido en heteroátomos	$< 1\%$ (S, Fe, Ca, Na, Al, K)
Cenizas (600°C)	$< 6\%$

Para estudiar el efecto del soporte sobre la actividad catalítica, se prepararon, además, distintos catalizadores mono y bimetalicos, soportados sobre zirconias ZS y ZW, soportes de naturaleza súper-ácida suministrados por MEL Chemicals.

2.1.1.2 Precursor de la fase activa

Como reactivos y precursores de fase activa se emplearon los siguientes compuestos:

- Cloruro de paladio (II) anhidro (PdCl_2), puro, 60% Pd (*Sigma-Aldrich*).
- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), puro, 37% Pt (*Sigma-Aldrich*).
- Cloruro de rodio (III) anhidro (RhCl_3), puro, 49% Rh (*Sigma-Aldrich*).
- Cloruro de rutenio (III) anhidro (RuCl_3), puro, 49% Ru (*Sigma-Aldrich*).
- Ácido clorhídrico 37% HCl (*Panreac*).

2.1.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

A continuación se detallan los distintos métodos de preparación de los catalizadores empleados, atendiendo tanto al soporte, como a la incorporación de la fase activa y a la activación final del catalizador para su uso en la reacción.

2.1.2.1 Catalizadores soportados sobre carbón activo

Soporte catalítico

Para preparar los catalizadores soportados sobre CA, éste se molturó y tamizó para separar una fracción del mismo del tamaño de partícula deseado (0,25-0,50 mm). Posteriormente, se secó en estufa a 100°C durante una noche.

Precursor de la fase activa

En la preparación de los catalizadores monometálicos se utilizaron disoluciones acuosas de sal precursora, de la concentración necesaria para obtener catalizadores con un contenido nominal de fase activa del 1% (m/m) (Tabla 2.3).

En la serie de catalizadores bimetálicos, estas disoluciones se prepararon calculando las cantidades de Pd y Pt necesarias para obtener catalizadores con un contenido de Pd entre 0 y 1% (m/m), añadiendo la cantidad de Pt necesaria para que todos ellos tuvieran el mismo número total de moles de fase activa (Tabla 2.4).

En todos los casos, para facilitar la disolución de la sal se añadió HCl hasta alcanzar un $\text{pH} < 3$. El volumen de disolución preparado en cada caso fue el correspondiente al volumen de retención del soporte empleado ($1,8 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ el CA *Merck*; $2,4 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ el CA *Erkimia*).

Incorporación de la fase activa

En los catalizadores monometálicos, la fase activa se incorporó por impregnación a humedad incipiente. Para ello, se adicionó gota a gota la disolución de sal precursora preparada sobre el CA seco, removiendo continuamente.

En los catalizadores bimetálicos se emplearon distintos métodos de incorporación de la fase activa: co-impregnación (impregnación con una solución mezcla de ambos precursores) e impregnación secuencial a humedad incipiente (impregnación con uno de los precursores, secado e impregnación con el segundo precursor) (Haber et al., 1995).

En todos los casos, el sólido impregnado se secó al aire durante al menos 12 h.

Tratamiento térmico y activación del catalizador

Los catalizadores preparados se sometieron a una rampa de calentamiento de $20^{\circ}\text{C h}^{-1}$ hasta 100°C , manteniendo esa temperatura 2 h. Finalmente, se redujeron en corriente de hidrógeno ($50\text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$) a presión atmosférica, calentándolos $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura deseada (250°C), y manteniendo dicha temperatura durante 2 h.

2.1.2.2 Catalizadores soportados sobre zirconias dopadas

Soporte catalítico

Las zirconias se prepararon a partir de geles hidróxidos comerciales en forma de polvo, que se prensaron y conformaron en *pellets* cilíndricos mediante una prensa hidráulica (8 Torr cm^{-2}), y posteriormente se tamizaron para separar la fracción de tamaño de partícula entre 0,18 y 0,50 mm. Finalmente, se calcinaron en una mufla durante 3 h, a 600°C el soporte ZS, y a 800°C el ZW (Busto et al., 2010; Busto et al., 2011; Bedia et al., 2012).

Precursor de la fase activa

La preparación de los catalizadores monometálicos, se realizó utilizando disoluciones acuosas de la especie precursora, a la concentración necesaria para obtener catalizadores con un 0,5% de contenido nominal de fase metálica (Tabla 2.5).

Para los catalizadores bimetálicos se prepararon las disoluciones de especie precursora calculando la cantidad necesaria de Pd y Pt para obtener una proporción atómica 1:1 de ambos metales y un 0,5% de contenido nominal de fase activa total (Tabla 2.5).

Para facilitar la disolución se añadió HCl hasta alcanzar un $\text{pH} < 3$. El volumen de disolución preparado fue el correspondiente al volumen de retención de la zirconia empleada en cada caso.

Incorporación de la fase activa

En los catalizadores monometálicos, la fase activa se incorporó por impregnación a humedad incipiente, siguiendo la misma metodología que para los catalizadores soportados sobre CA.

En los catalizadores bimetálicos se empleó la impregnación secuencial a humedad incipiente, impregnando primero con el precursor de Pd y posteriormente con el de Pt.

Igual que con los catalizadores soportados sobre CA, las zirconias impregnadas se dejaron secar al aire al menos durante 12 h.

Tratamiento térmico y activación del catalizador

Los catalizadores preparados se secaron en mufla, calentándolos lentamente hasta 110°C, y posteriormente se calcinaron durante 1 h a 450°C en presencia de aire (100 cm³N min⁻¹). Finalmente, se redujeron en corriente de hidrógeno (30 cm³N min⁻¹), a presión atmosférica, calentándolos a 10°C min⁻¹ hasta 300°C, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h.

Los catalizadores se resumen en las Tablas 2.3 a 2.5.

Tabla 2.3 Catalizadores monometálicos soportados sobre CA

Identificación	Soporte	Precursor	Concentración fase activa (m/m)	Método de preparación
Pd/C	CA Erkimia	PdCl ₂	1,00% Pd	Impr. hum. incip.
Pt/C	CA Erkimia	H ₂ PtCl ₆	1,00% Pt	Impr. hum. incip.
Rh/C	CA Erkimia	RhCl ₃	1,00% Rh	Impr. hum. incip.
Ru/C	CA Erkimia	RuCl ₃	1,00% Ru	Impr. hum. incip.

Tabla 2.4 Catalizadores bimetalicos soportados sobre CA

Identificación	Soporte	Precursor	Concentración fase activa (m/m)		Método de preparación
Pd-0	CA Merck	H ₂ PtCl ₆	0% Pd 1,80% Pt	1,80% total	Impr. hum. incip.
Pd-25	CA Merck	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,25% Pd 1,34% Pt	1,59% total	Co-impregnación
Pd-50	CA Merck	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,50% Pd 0,90% Pt	1,40% total	Co-impregnación
Pd-50-1	CA Merck	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,50% Pd 0,90% Pt	1,40% total	Impr. secuencial, PdCl ₂ primero
Pd-50-2	CA Merck	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,50% Pd 0,90% Pt	1,40% total	Impr. secuencial, PdCl ₂ segundo
Pd-80	CA Merck	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,80% Pd 0,36% Pt	1,16% total	Co-impregnación
Pd-100	CA Merck	PdCl ₂	1,00% Pd 0% Pt	1,00% total	Impr. hum. incip.

Tabla 2.5 Catalizadores soportados sobre zirconias

Identificación	Soporte	Precursor	Concentración fase activa (m/m)		Método de preparación
Pd/ZS	ZS	PdCl ₂	0,50% Pd	0,50% total	Impr. hum. incip.
Pd/ZW	ZW	PdCl ₂	0,50% Pd	0,50% total	Impr. hum. incip.
Pt/ZS	ZS	H ₂ PtCl ₆	0,50% Pt	0,50% total	Impr. hum. incip.
Pt/ZW	ZW	H ₂ PtCl ₆	0,50% Pt	0,50% total	Impr. hum. incip.
Pd-Pt/ZS	ZS	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,18% Pd 0,33% Pt	0,50% total	Impr. secuencial, PdCl ₂ primero
Pd-Pt/ZW	ZW	PdCl ₂ H ₂ PtCl ₆	0,18% Pd 0,33% Pt	0,50% total	Impr. secuencial, PdCl ₂ primero

2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Se caracterizaron los catalizadores antes y después de haber sido empleados en la reacción de HDC, para determinar su composición global,

superficial, estructural y morfológica, así como las transformaciones que sufren tras la reacción, a fin de establecer correlaciones entre sus propiedades físico-químicas y la actividad catalítica.

La Tabla 2.6 recoge las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores, especificando la información que proporcionan.

2.2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

2.2.1.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

La espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es una técnica de análisis elemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos e isótopos de la tabla periódica en concentraciones de ppb. Se basa en la excitación de los electrones de las capas atómicas externas mediante un gas plasmógeno (Ar) que, al volver a su estado fundamental, emiten radiación de una determinada longitud de onda, característica para cada elemento y cuya intensidad es proporcional a la cantidad del mismo en la muestra analizada (Faraldos y Goberna, 2003).

La determinación cuantitativa del contenido real, tanto de la fase activa como de otros elementos presentes en los catalizadores, se realizó con un analizador *ICP-MS Elan 6000* de *Perkin-Elmer Sciex*, acoplado a un detector de masas cuadrupolar. También se llevó a cabo un análisis semicuantitativo de las muestras en lo relativo a la composición del soporte catalítico.

La disgregación previa de las muestras se llevó a cabo mediante digestión con agua regia ($\text{HNO}_3\text{:}3\text{HCl}$) en horno de microondas (*Ethos Plus* de *Milestone*).

Tabla 2.6 Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores

Técnica	Información suministrada	Equipo
Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	Contenido de fase activa en el catalizador	ICP-MS Elan 6000, Perkin-Elmer Sciex, con autosampler AS 91
Análisis elemental	Determinación porcentual de C, H, N y S	LECO CHNS-932
Adsorción-desorción de gases	Área superficial, volumen y distribución de poros (meso y microporosidad)	TriStar II 3020, Micromeritics
Quimisorción de CO	Dispersión de la fase activa en el catalizador	PulseChemiSorb 2705, Micromeritics
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	Concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador	5700C Multitechnique System, Physical Electronics
Difracción de rayos X de policristal	Estructura y tamaño de partícula de fase activa del catalizador	X'Pert PRO con geometría $\theta/2\theta$, Panalytical
Análisis termogravimétrico	Composición superficial del catalizador	TGA Q-500
Reducción a temperatura programada	Consumo y liberación de H ₂ del catalizador	PulseChemiSorb 2705, Micromeritics
Microscopía electrónica de barrido	Topografía superficial, tamaño, forma y distribución de los componentes del catalizador	JSM 5600, Jeol, con EDX INCA x-sight 6587, Oxford instruments JSM 6700F, Jeol
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	Estructura y morfología de los componentes del catalizador, tamaño y forma de las partículas metálicas	JEM 2011, Jeol con EDX INCA x-sight 6587, Oxford instruments

2.2.1.2 Análisis elemental

La determinación del contenido en C, H, N y S se llevó a cabo en un analizador elemental *LECO CHNS-932*, acoplado a una microbalanza *XP6* de *Mettler Toledo*, con una resolución del 0,1 µg y un rango de pesada de hasta 6 g.

La técnica consiste en la oxidación total de la muestra mediante una combustión instantánea y completa de la misma, y posterior cuantificación de los productos de combustión CO₂, H₂O y SO₂ mediante analizadores basados en espectroscopía infrarroja. Una vez eliminados estos gases, el N₂ formado se determina mediante termconductividad diferencial.

2.2.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas en este trabajo para obtener información acerca de la estructura de los catalizadores y los cambios que se pudieran producir en la misma durante la reacción.

2.2.2.1 Difracción de rayos X de policristal

La difracción de rayos X de policristal (DRXP) proporciona información detallada sobre la composición química y la estructura cristalina de muestras sólidas. Se basa en las interferencias constructivas que aparecen cuando se hace incidir sobre la muestra sólida un haz de rayos X, de una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del material que se estudia. Así, mediante la Ley de Bragg (ecuación 2.1), el espaciado entre dos planos (hkl) del sólido se relaciona con el ángulo de difracción 2θ que forma el haz de rayos X:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.1$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de Bragg correspondiente a la distancia d .

De esta manera, el difractograma de una sustancia dependerá de la disposición de los átomos que la componen, y la concentración de las diferentes fases cristalinas determinará la intensidad de las líneas de difracción. Así, cada especie química cristalina tiene un difractograma característico y único.

Los análisis se realizaron en un difractómetro *X'Pert PRO* de *Panalytical*, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre (0,154056 nm). El escaneado se llevó a cabo de 10° a 100° de modo continuo, con un paso de barrido de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ y un tiempo de adquisición de 5 s.

2.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) permite obtener información estructural y morfológica de los catalizadores a nivel nanométrico, pudiéndose determinar la dispersión de la fase activa, así como identificar las distintas fases existentes en las partículas de catalizador.

En un microscopio electrónico de transmisión, un haz de electrones acelerados incide sobre la muestra, atravesándola. Los electrones transmitidos a la salida de la muestra siguen distintas trayectorias que varían en función de la ultraestructura de la misma.

Para este estudio se empleó un microscopio *JEM 2011* de *Jeol*, acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) *INCA x-sight 6587* de *Oxford instruments* para el análisis químico elemental. La resolución del microscopio es de 0,18 nm, opera con una aceleración de voltaje entre 80 y 200 kV y aumenta la imagen hasta 1.200.000 veces.

Cada muestra se molturó en mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino de tamaño inferior a 100 nm. El polvo resultante se suspendió en etanol y se dispersó en un baño de ultrasonidos durante unos minutos. A

continuación, se depositó sobre una rejilla de Cu, dejándola secar a temperatura ambiente durante toda la noche antes de proceder a su análisis.

2.2.2.3 Análisis termogravimétrico

La termogravimetría (TGA, *Termal Gravymetric Analysis*) se basa en el registro de los cambios de peso que se producen en un material al calentarlo a una velocidad conocida y en una atmósfera controlada, hasta una temperatura dada.

Se realizaron dos termogramas para cada catalizador, uno en atmósfera inerte (nitrógeno) y otro en atmósfera oxidante (aire), calentando cada muestra a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 900°C , en una termobalanza TGA Q-500, acoplada a un detector de masas para el análisis de los gases de salida.

2.2.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y TEXTURAL

Para realizar un análisis textural completo de un sólido hay que estudiar la morfología de las partículas que lo componen. De manera general, para cuantificar la distribución y tamaño de poros de un sólido es necesario determinar una serie de parámetros, entre los que cabe destacar:

- la superficie específica: la superficie total por unidad de masa del sólido.
- el volumen específico de poros: el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido.
- el diámetro de poro: el diámetro de la sección transversal de cada poro.
- la distribución del tamaño de poros: el volumen de poros correspondiente a cada valor de radio de poro.

En este trabajo, el estudio morfológico y topográfico de los catalizadores se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La caracterización de la estructura porosa se realizó mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

2.2.3.1 Adsorción-desorción de N₂

Las isothermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbido en un sólido a distintas presiones relativas (P/P_0), cuando se mantiene la temperatura constante. Una vez alcanzados valores de P/P_0 próximos a la unidad, es posible obtener la rama de desorción, que representa la cantidad de gas que permanece retenido para valores decrecientes de P/P_0 . Ambas curvas no tienen por qué coincidir, pudiendo aparecer un ciclo de histéresis entre ellas.

La forma de las isothermas de adsorción-desorción de un material está relacionada con la estructura porosa del mismo. Así, se conocen y han definido seis tipos de isothermas (Brunauer et al., 1940; Haber, 1991) y cuatro tipos de ciclos de histéresis (Sing et al., 1985) (Figura 2.1).

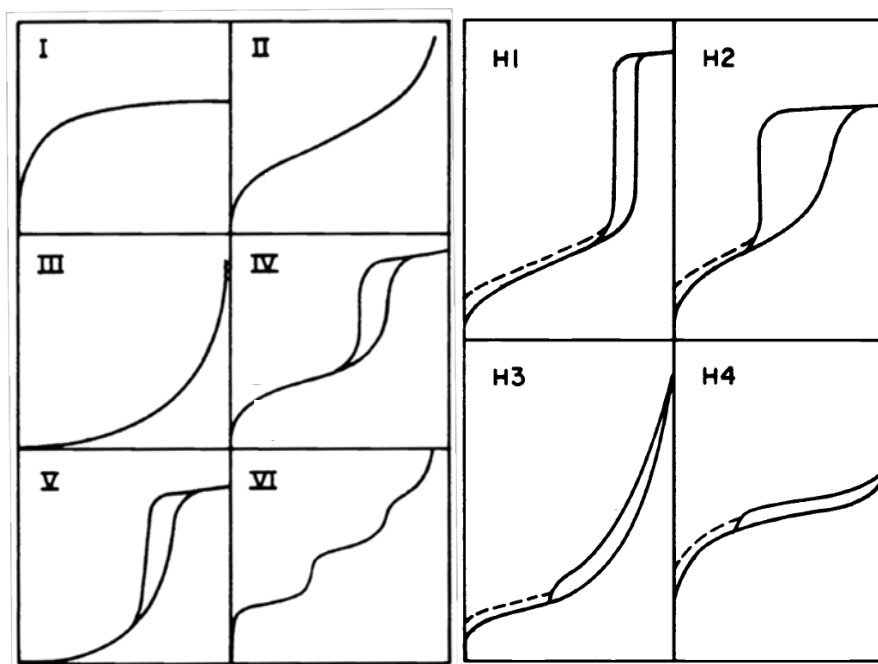


Figura 2.1 Tipos de isothermas y ciclos de histéresis en la adsorción-desorción de gases (Sing et al., 1985)

La estructura porosa de los catalizadores usados en este estudio se determinó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, en un equipo *TriStar II 3020* de *Micromeritics*. Las muestras (0,15-0,25 g) fueron previamente desgasificadas (*VacPrep 061*, *Micromeritics*) durante 12

horas a 150°C, para conseguir que la superficie del catalizador quedara limpia, seca y libre de especies adsorbidas.

Empleando N₂ como adsorbato, el valor de la superficie específica de los catalizadores se estableció a partir de los datos correspondientes a las presiones relativas $P/P_0=0,05-0,3$ utilizando el “método BET” (Brunauer et al., 1938), que relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa de adsorbato sobre el sólido. El volumen de microporos (< 2 nm) se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma mediante el “método t” (Halsey, 1948; Lippens et al., 1964), que permite determinar el área externa no asociada a los microporos. Por su parte, el volumen de mesoporos estrechos (2-8 nm) se determinó a partir del volumen de N₂ adsorbido a las presiones relativas $P/P_0=0,385-0,787$ (Lippens et al., 1964), que corresponde al llenado de todos los mesoporos, restando el volumen de microporos.

2.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) permite estudiar la morfología y composición superficial de los catalizadores.

En un microscopio electrónico de barrido un haz de electrones acelerados barre la superficie de una muestra. Parte de los electrones del haz primario son reflejados (electrones retro-dispersados, *back scattered*), y parte interaccionan con el catalizador, excitando algunos electrones de la muestra (electrones secundarios). La intensidad de ambas señales varía en función del número atómico del elemento contra el que está incidiendo el haz de electrones (electrones retro-dispersados), y del ángulo que forma con la superficie del material (electrones secundarios).

Para este estudio se han usado dos microscopios electrónicos de barrido, un equipo JSM 5600 de Jeol, acoplado a un analizador EDX INCA x-sight 6587 de Oxford instruments, y un aparato JSM 6700F, también de Jeol. Los

catalizadores fueron previamente dispersados en un portamuestras, recubierto con pintura de plata a fin de ayudar a conducir la carga eléctrica y evitar su acumulación en la superficie de la muestra al incidir sobre ella el haz de electrones. Para realizar las imágenes se usaron voltajes de 5 kV (electrones secundarios) ó 15 kV (retro-dispersados) y aumentos hasta 160.000x. Para realizar análisis de la composición se usó un voltaje de 30 kV y aumentos hasta 5.000x.

2.2.4 ANÁLISIS SUPERFICIAL

La superficie del catalizador juega un papel importante en las reacciones catalíticas, por lo que el análisis químico de la misma es fundamental para entender su comportamiento. A continuación se describen las técnicas empleadas en este estudio para el análisis superficial de los catalizadores.

2.2.4.1 Quimisorción

Esta técnica se empleó para estudiar la dispersión de la fase metálica en la superficie del catalizador. Se basa en la adsorción selectiva de un gas sobre el metal, formando enlaces fuertes, lo que permite calcular el número de átomos metálicos superficiales accesibles a los reactantes.

Para este estudio, se empleó un analizador *PulseChemiSorb 2705* de *Micromeritics*. El catalizador se redujo previamente con hidrógeno, siguiendo el mismo protocolo que para su activación. El análisis se realizó a temperatura ambiente, inyectando pulsos de CO de volumen conocido (500 μ L) sobre la muestra. Un detector de conductividad térmica (TCD) a la salida de la muestra registra la cantidad de gas no quimisorbido en cada pulso. Por diferencia con el total de gas inyectado se determina el volumen de CO adsorbido en los centros activos.

La dispersión de fase metálica en el catalizador se calculó mediante las siguientes expresiones:

$$D(\%) = \frac{n_{acc}}{n_t} \times 100 \quad 2.2$$

$$n_{acc} = \frac{V_{CO}}{V_{CO}^M} \times N_A \times E \quad 2.3$$

siendo n_{acc} el número de moles de metal accesibles a los reactantes, n_t el número total de moles de metal en el catalizador, V_{CO} el volumen de CO quimisorbido sobre el metal formando una monocapa, en condiciones normales, V_{CO}^M el volumen molar de CO, en condiciones normales, N_A el número de Avogadro y E la estequiometría de la adsorción del gas CO sobre los átomos metálicos (habitualmente suele aceptarse como 1).

2.2.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X Ray Photoelectron Spectroscopy*) se usa para determinar el estado químico y la composición superficial de materiales sólidos. Al irradiar un sólido con fotones de rayos X, por efecto fotoeléctrico algunos electrones escapan de la superficie del material con una energía cinética igual a la diferencia de energía entre el fotón irradiado y la energía de enlace del electrón. De esta manera, a partir de la intensidad de los picos fotoelectrónicos puede calcularse la concentración superficial de un determinado elemento, y a partir de la energía de ligadura específica del mismo puede obtenerse información cualitativa y cuantitativa del sólido.

Los espectros XPS de los catalizadores empleados en este estudio se obtuvieron en un espectrómetro *5700C Multitechnique System* de *Physical Electronics*. Como fuente de emisión de rayos X se empleó radiación de Mg-K α (1253,6 eV). Los elementos presentes en la superficie de los catalizadores se determinaron realizando barridos energéticos hasta 1200 eV. Se obtuvieron espectros de detalle de los elementos más importantes presentes en las muestras: carbono (1s), zirconio (3d), azufre (2p), wolframio (4f), oxígeno (1s), cloro (2p), paladio (3d), platino (4f), rodio (3d) y rutenio (3p), para determinar el estado de oxidación y el ambiente químico de estos

elementos en la superficie del catalizador. Para eliminar el efecto de carga, las energías de ligadura se corrigieron con el pico C 1s como referencia (284,6 eV).

2.2.4.3 Reducción a temperatura programada

Esta técnica se utiliza para determinar la temperatura de reducción de la fase activa de los catalizadores. El análisis consiste en medir el consumo de hidrógeno al aumentar la temperatura de manera controlada, en atmósfera reductora.

Los ensayos se realizaron en un analizador *PulseChemiSorb 2705* de *Micromeritics*, dotado con un detector TCD. Se dispusieron 0,1 g de catalizador en un tubo de cuarzo provisto de un termopar, por el que se hizo pasar una mezcla reductora de H₂ en He al 5% (30 cm³ min⁻¹). Una vez estabilizado el sistema, se inició el programa de temperatura, consistente en elevar la misma 5°C min⁻¹ hasta 800°C.

2.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este apartado se describe el equipo experimental, procedimiento y métodos de análisis empleados para estudiar la actividad de los catalizadores preparados en la reacción de HDC de CMs, así como la expresión de los resultados.

2.3.1 EQUIPO EXPERIMENTAL

Los ensayos de HDC se realizaron en un equipo de reacción automatizado *Microactivity-Pro* de *PID Eng & Tech*, que permite la regulación y control de todas las condiciones de operación (caudal de gases, temperatura y presión) a través del *software Adkir*.

En la Figura 2.2 se representa un esquema de la instalación empleada. Y en la Figura 2.3 se puede ver el panel de control del *software* empleado.

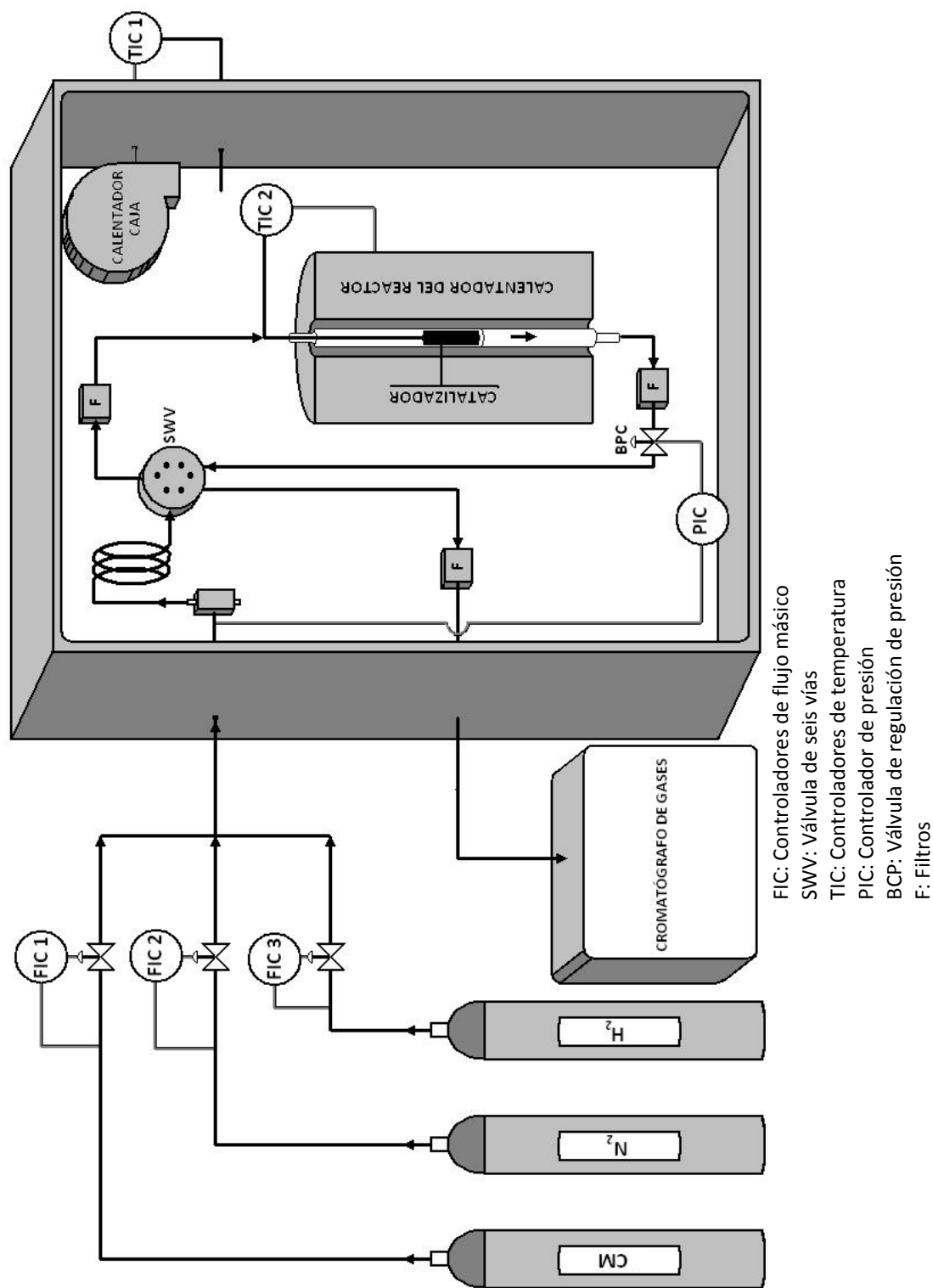


Figura 2.2 Esquema del equipo de reacción

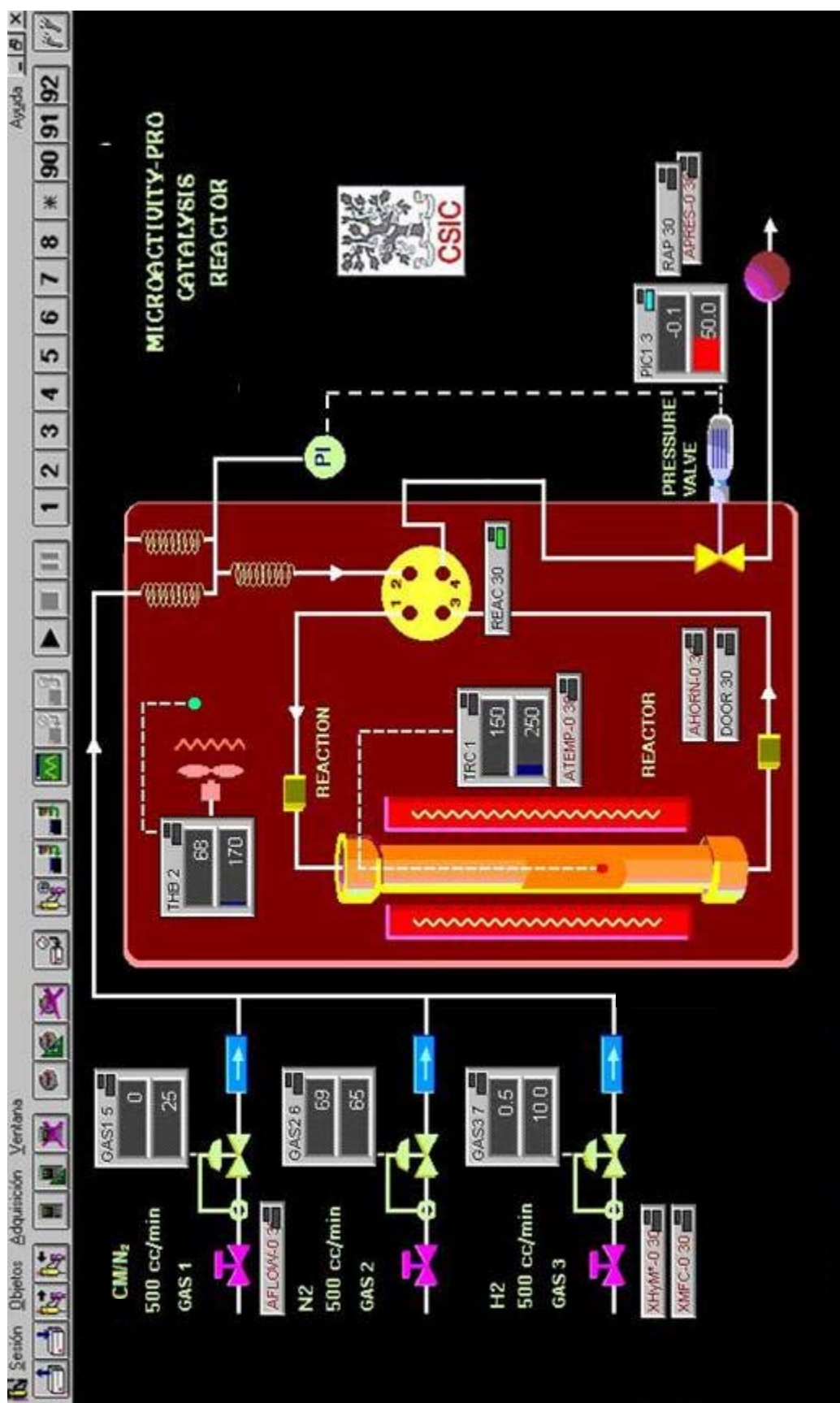


Figura 2.3 Esquema del panel de control del software Adkir

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en continuo, ajustando la masa de catalizador y el caudal de gas al tiempo espacial (τ) deseado, definido como el cociente entre la masa de catalizador (ω_{cat}) y el caudal molar de CM alimentado (F_{CM_0}):

$$\tau = \frac{\omega_{cat}}{F_{CM_0}} \quad 2.4$$

La alimentación de la corriente gaseosa al reactor se realizó mediante tres líneas de flujo procedentes de botellas independientes suministradas por *Praxair*, que contenían clorometano (MCM, DCM o TCM) de concentración conocida, en nitrógeno, hidrógeno (H_2) puro, y nitrógeno (N_2) puro para diluir el CM y ajustar su concentración a la deseada en cada experimento.

El caudal de cada uno de los gases se reguló mediante controladores electrónicos de flujo másico, de *Bronkhorst High-Tech B.V.*

Durante el experimento, los distintos gases se reúnen en un mezclador, desde donde se alimentan mediante una válvula de seis vías al reactor o se desvían al sistema de análisis, a través de un *bypass*.

La unidad central de la instalación es un microreactor de lecho fijo, consistente en un tubo de cuarzo de 0,30 ó 0,90 cm de diámetro interno (se utilizó uno u otro en función de la masa de catalizador empleada) y 30 cm de longitud, con una placa porosa también de cuarzo en la parte central, sobre la que se deposita el catalizador. La mezcla de gases de reacción se alimenta por la parte superior del reactor, atravesando el lecho catalítico en sentido descendente. A la entrada y salida del reactor se disponen filtros para retener partículas sólidas que pudiera arrastrar la corriente gaseosa.

El reactor se sitúa en el interior de un horno, y el conjunto dentro de un bloque de calefacción por resistencia eléctrica. El sistema de control de la temperatura consta de dos termopares, uno en el bloque calefactor y otro en el interior del reactor. Por su parte, la presión del sistema se regula mediante una válvula *back pressure* situada a la salida del reactor.

El sistema de reacción está conectado en serie a un cromatógrafo de gases CP-3800 de Varian, a través de una tubería de acero inoxidable, calefactada para evitar la condensación de los gases.

2.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo los ensayos de actividad, se depositó el catalizador en un lecho de lana de vidrio sobre la placa porosa situada en el centro del reactor. Esto facilita el contacto entre el termopar y el lecho catalítico en el interior del reactor. La cantidad de catalizador introducida se varió entre 0,01 y 0,7 g, dependiendo del tiempo espacial deseado. Una vez cargado el reactor se comprobó la estanqueidad de las conducciones del sistema.

En los ensayos realizados con los catalizadores soportados sobre zirconias dopadas, se comenzó calcinando el catalizador en corriente de aire ($100 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$) a 450°C .

En todos los casos, el catalizador se redujo *in situ* en corriente de hidrógeno ($50 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$), a la temperatura necesaria en cada caso (entre 150 y 400°C). El bloque calefactor se mantuvo a 68°C en todo momento.

Una vez concluida la etapa de reducción, se bajó la temperatura del reactor a la de reacción deseada, haciendo pasar una corriente de nitrógeno ($50 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$) a través del lecho.

Para conocer la concentración exacta de CM en la alimentación, se diluyó la mezcla comercial de CM/N₂ con nitrógeno puro para conseguir la concentración inicial deseada (entre 1.000 y 3.000 ppm) y se analizó en el cromatógrafo de gases sin pasar por el reactor. Este análisis se repitió seis veces. La concentración de CM alimentado se tomó, en cada experimento, como el valor medio de dichos análisis.

Por último, se alimentaron las corrientes de CM/N₂ e hidrógeno al reactor, en la proporción deseada para cada ensayo. Se realizaron tres análisis de la corriente de salida del reactor en cada experimento.

Las condiciones de operación se especificarán en cada caso a lo largo de la Memoria.

2.3.3 ANÁLISIS DE REACTANTES Y PRODUCTOS

La identificación de los compuestos implicados en la reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases *CP-3800* de *Varian*, con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar *CP-SilicaPLOT* de *Varian*, de 60 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. Como gas portador se empleó Helio. Para cada análisis, la temperatura de inyección se fijó en 120°C, la del detector en 300°C y la columna se sometió al programa de calentamiento indicado en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7 Programa de calentamiento de la columna cromatográfica

T (°C)	Rampa (°C min ⁻¹)	Tiempo (min)	Tiempo total (min)
40	--	2,0	2,0
120	20,0	2,0	8,0
184	8,0	0,0	16,0
185	1,0	MCM, DCM: 0,0 TCM: 3,0	17,0 20,0

La identificación y cuantificación de los compuestos analizados se realizó a partir de calibrados absolutos obtenidos con patrones de concentración conocida.

En la Figura 2.4 se muestra un cromatograma representativo de un efluente del reactor.

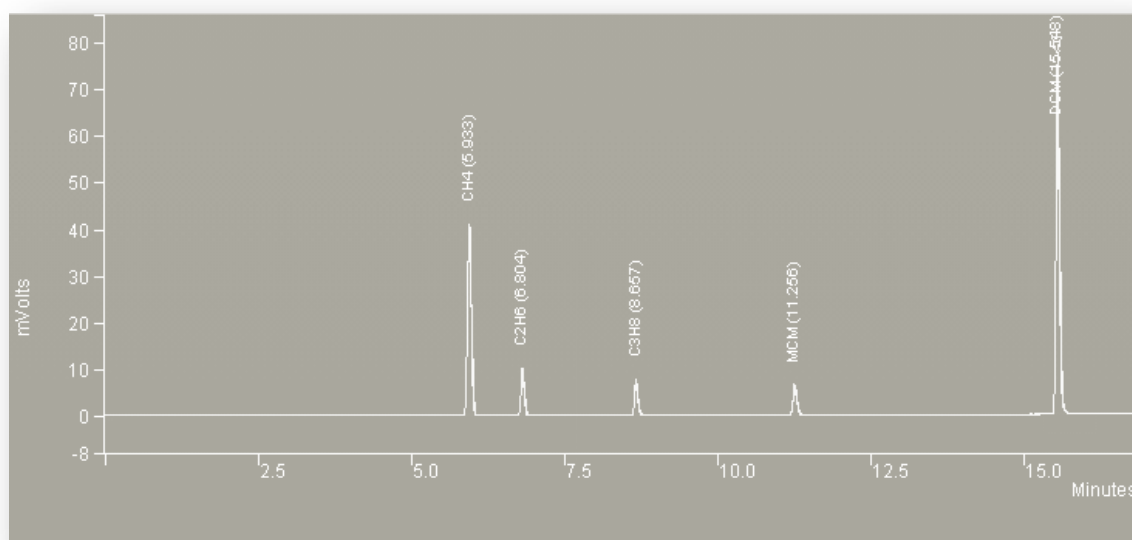


Figura 2.4 Cromatograma tipo de un experimento de HDC

2.3.4 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en los experimentos de HDC se han expresado de acuerdo con las siguientes definiciones:

2.3.4.1 Conversión de clorometano

Se define la conversión (X) como la fracción de CM alimentado que se transforma en otros productos durante la reacción.

$$X(\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados}}{\text{moles de clorometano alimentados}} \times 100 \quad 2.5$$

2.3.4.2 Actividad por átomo de metal expuesto

Para comparar la actividad de las diferentes fases activas, la conversión no resulta, en general, la magnitud más adecuada, porque mide la actividad global del catalizador, con independencia del número de centros activos del mismo. La actividad específica promedio de cada átomo se determina calculando el valor de *turnover frequency* (TOF) para cada catalizador.

$$TOF = \frac{\text{moléculas de clorometano transformadas}}{\text{átomos de metal accesibles} \times \text{tiempo}} \quad 2.6$$

Así mismo, el TOF puede determinarse a partir de la evolución de la conversión a tiempos espaciales pequeños, empleando la siguiente expresión (Gómez Sainero, 1997):

$$TOF = \frac{r_{CM_0} \cdot P_{at}}{D} \times 100 \quad 2.7$$

donde r_{CM_0} representa la velocidad inicial, P_{at} el peso atómico y D la dispersión de la fase activa del catalizador.

2.3.4.3 Rendimiento a un producto “i”

El rendimiento a “i” (R_i) representa la relación entre la cantidad de producto “i” obtenido y la cantidad de reactante alimentado al proceso.

$$R_i(\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados en } i}{\text{moles de clorometano alimentados}} \times 100 \quad 2.8$$

2.3.4.4 Selectividad a un producto “i”

La selectividad a “i” expresa la relación entre la cantidad de producto “i” obtenido y la cantidad de reactante consumido durante la reacción.

$$S_i(\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados en } i}{\text{moles de clorometano transformados}} \times 100 \quad 2.9$$

Capítulo III

Comportamiento de los catalizadores monometálicos Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C en la hidrodecloración de clorometanos

En este capítulo se estudia la actividad en relación con las propiedades físico-químicas de cuatro catalizadores monometálicos soportados sobre carbón activo, preparados con diferentes metales como fase activa (Pd, Pt, Rh y Ru), en la HDC de MCM, DCM y TCM, examinando, así mismo, la diferente reactividad mostrada por estos tres compuestos. Se analiza el efecto de las condiciones de operación en el proceso de HDC y se investigan los correspondientes esquemas de reacción y modelos cinéticos. Se estudia la estabilidad de los catalizadores, analizando las posibles causas de su desactivación.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En primer lugar, se procedió a caracterizar los cuatro catalizadores preparados (Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C), a fin de conocer sus propiedades físico-químicas y poder, más adelante, establecer correlaciones entre estas y su actividad.

3.1.1 CONTENIDO METÁLICO

En la Tabla 3.1 se recogen los resultados de ICP-MS de los catalizadores frescos y reducidos. Como se puede observar, la cantidad de metal no sufrió alteraciones tras la etapa de reducción, siendo los valores próximos al contenido nominal calculado a partir de la cantidad de precursor impregnada (1% en todos los casos).

Tabla 3.1 Contenido metálico determinado por ICP-MS de los catalizadores frescos (FR) y reducidos (RED)

Catalizador		Contenido metálico (%)
Pd/C	FR	0,86
	RED	0,85
Pt/C	FR	0,85
	RED	0,86
Rh/C	FR	0,80
	RED	0,81
Ru/C	FR	0,88
	RED	0,86

3.1.2 ANÁLISIS TEXTURAL

La Figura 3.1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores. Todas las isothermas se aproximan al tipo I de la clasificación IUPAC (Sing et al., 1985), característica de materiales microporosos, mostrando una fuerte subida inicial del volumen de N₂ adsorbido a valores de P/P₀ relativamente bajos. Sin embargo, en todas las isothermas se pueden apreciar pequeños ciclos de histéresis de tipo H-4

(clasificación IUPAC), que indican una cierta contribución de mesoporos (Gregg y Sing, 1982).

Los valores de S_{BET} y volumen de poros se resumen en la Tabla 3.2. En ella se puede observar que todos los catalizadores poseen un área BET elevada, en torno a $1.100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, similar a la del CA empleado como soporte ($1.105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Otro tanto cabe señalar en relación con los volúmenes de poros. La incorporación de la fase metálica no modifica, por tanto, prácticamente a las propiedades texturales del soporte.

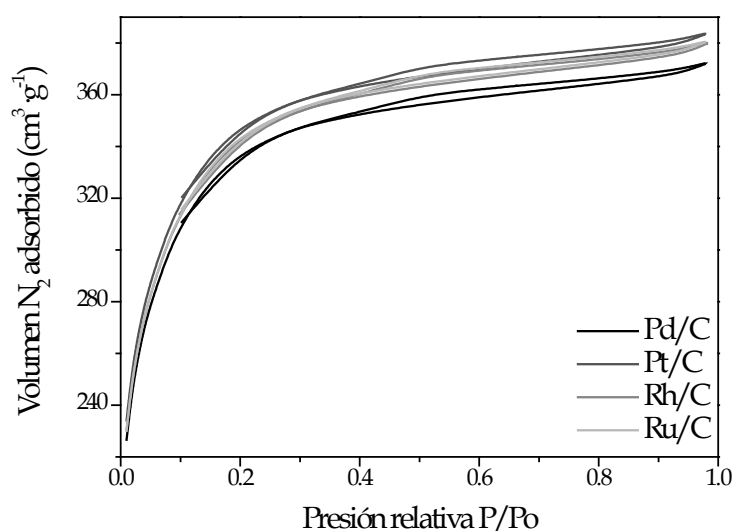


Figura 3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores preparados

Tabla 3.2 Estructura porosa de los catalizadores preparados

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MICROPOROS}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MESOPORO ESTRECHO}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Pd/C	1.100	0,52	0,019
Pt/C	1.136	0,53	0,019
Rh/C	1.110	0,53	0,019
Ru/C	1.116	0,53	0,019

3.1.3 DISPERSIÓN METÁLICA

La dispersión de la fase metálica en la superficie de los catalizadores reducidos determinada por quimisorción de CO, se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Dispersión metálica de los catalizadores reducidos

Catalizador	Dispersión (%)
Pd/C	26
Pt/C	24
Rh/C	32
Ru/C	20

A la vista de los resultados puede afirmarse que la fase metálica se encuentra bien dispersa en todos los casos, circunstancia, en principio, favorable de cara a la actividad potencial de los catalizadores preparados.

3.1.4 COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

La Figura 3.2 muestra los espectros XPS de los catalizadores Pd/C, Pt/C y Rh/C frescos y reducidos, los cuales sirven para determinar la composición química de la superficie de los mismos.

El espectro del catalizador Ru/C no está suficientemente resuelto como para poder deconvolucionar sus picos, lo que sugiere que las partículas de Ru deben estar depositadas mayoritariamente en el interior de los poros del catalizador, y no en su superficie más externa.

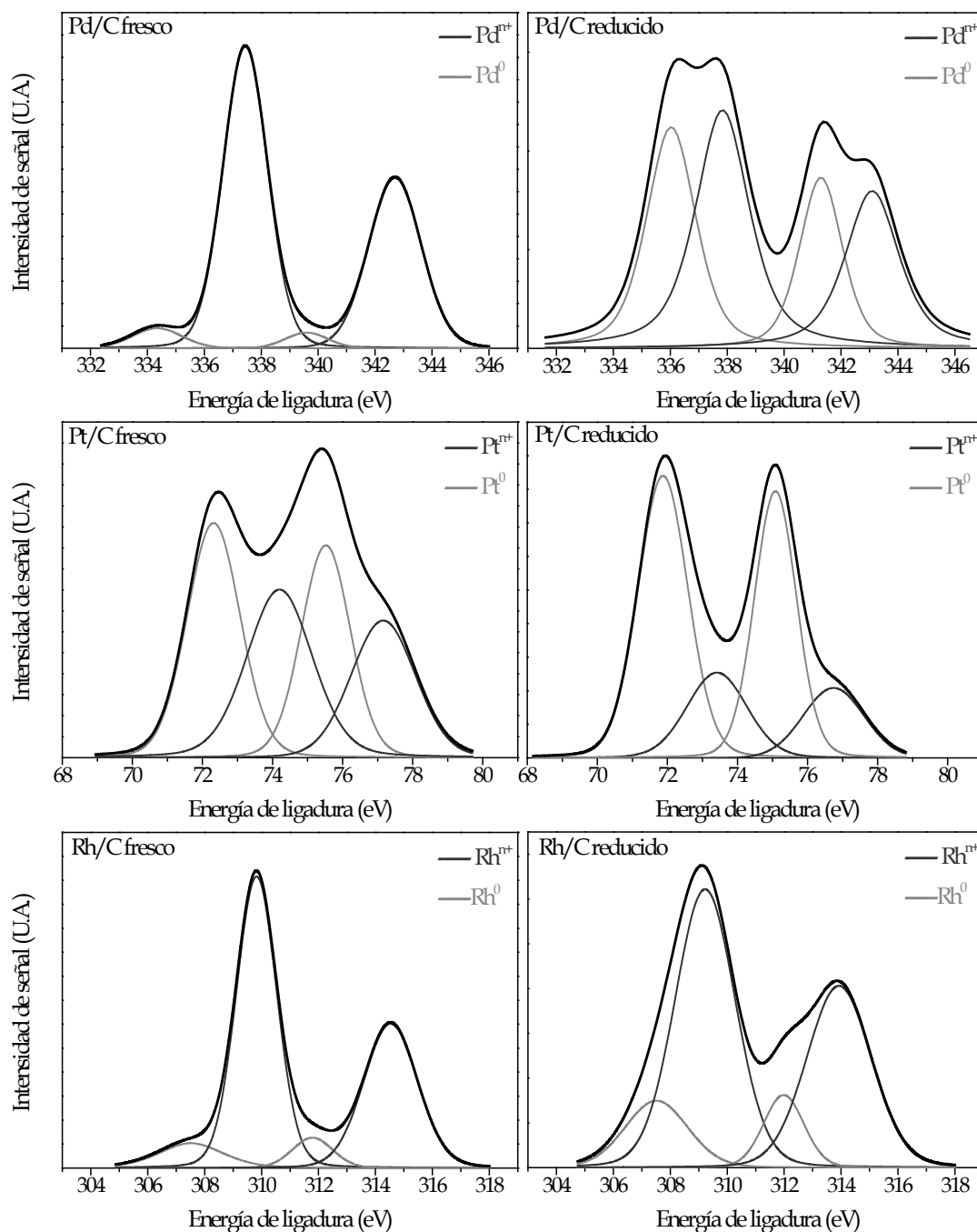


Figura 3.2 Espectros XPS de los catalizadores frescos y reducidos

Como se puede observar, los espectros muestran la existencia de dos especies diferentes, correspondientes a distintos estados de oxidación: especie metálica cero-valente (M^0) y electro-deficiente (M^{n+}). La formación de especies electro-deficientes en catalizadores metálicos está bien establecida en la bibliografía científica (Simonov et al., 1995; Jujuri et al., 2006; Ding et al., 2008; Cobo et al., 2008; Babu et al., 2009) y parece depender tanto de la

naturaleza del soporte como del precursor de la fase activa, así como del método de preparación empleado. La existencia de estos centros activos duales ha sido descrita con anterioridad en estudios de HDC de DCM con catalizadores de Pd soportados sobre CA (Gómez-Sainero et al., 2002; de Pedro et al., 2006; Alvarez-Montero et al., 2010A), en los cuales se propone que en la HDC la especie clorada se adsorbe preferentemente sobre el $\text{Pd}^{\text{n+}}$, mientras que el H_2 lo hace en el Pd^0 .

Como se puede ver en la Figura 3.2, las dos bandas correspondientes al orbital $3d_{5/2}$ del Pd aparecen centradas alrededor de 335,5 eV y 338 eV, energías que corresponden a las especies Pd^0 y $\text{Pd}^{\text{n+}}$, respectivamente. Por su parte, las bandas relativas a las especies Pt^0 y $\text{Pt}^{\text{n+}}$ se encuentran alrededor de 72 eV y 73,4 eV, respectivamente. Por su parte, las bandas alrededor de 307,5 eV y 309 eV corresponden a las especies Rh^0 y $\text{Rh}^{\text{n+}}$.

Comparando los catalizadores frescos entre sí, Pd/C y Rh/C contienen una proporción de especies en estado electro-deficiente mucho mayor que en estado cero-valente (prácticamente despreciable), al contrario que Pt/C, donde la cantidad de $\text{Pt}^{\text{n+}}$ es siempre menor que la de Pt^0 , tanto en el catalizador fresco como en el reducido. Como era de esperar, en todos los casos la cantidad de especie $\text{M}^{\text{n+}}$ disminuyó con la reducción de los catalizadores, a favor de la especie M^0 .

En la Tabla 3.4 se resumen los valores de concentración atómica superficial de metal en los catalizadores frescos y reducidos.

Tabla 3.4 Concentraciones metálicas superficiales (% atómico) de los catalizadores frescos (FR) y reducidos (RED)

Catalizador		M_{XPS}	M^0	$\text{M}^{\text{n+}}$	$\text{M}_{\text{XPS/ICP}}$
Pd/C	FR	0,17	4,5	95,5	1,75
	RED	0,32	52,9	47,1	3,30
Pt/C	FR	0,06	52,1	47,9	1,15
	RED	0,07	74,5	25,5	1,34
Rh/C	FR	2,08	12,6	87,4	22,28
	RED	1,72	35,9	64,1	18,42

La comparación de estos resultados con los obtenidos por ICP-MS permite concluir algunas diferencias importantes en la distribución de la fase metálica en el soporte. Mientras el catalizador de Rh presenta altas concentraciones de metal en su superficie externa, las partículas de Pd y Pt parecen estar distribuidas más homogéneamente por toda la estructura porosa del catalizador, especialmente en el caso de Pt/C, donde la concentración global de Pt (ICP-MS) y la superficial (XPS) resultan muy similares.

3.1.5 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL

Como se comentó en la Introducción, el CA es un material amorfo formado por láminas de grafeno de pequeño tamaño apiladas al azar, desplazadas y solapadas entre sí, de manera desordenada (Rodríguez-Reinoso, 1998). Para estudiar la estructura de los catalizadores preparados con CA se empleó DRXP y HRTEM. Por su parte, la morfología de dichos catalizadores, una vez reducidos, se analizó mediante microscopía SEM.

3.1.5.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3.3 se muestran los difractogramas de los cuatro catalizadores. Como todos ellos están preparados con el mismo soporte, sus perfiles DRXP son muy similares, mostrando tres picos anchos característicos de materiales carbonosos turbostráticos (#) (Lueking et al., 2007; Nieto-Márquez et al., 2007; Zhao et al., 2009), alrededor de 26° (planos 002), 43° (planos 100, 101 y 102, indistinguibles) y 78° (planos 110).

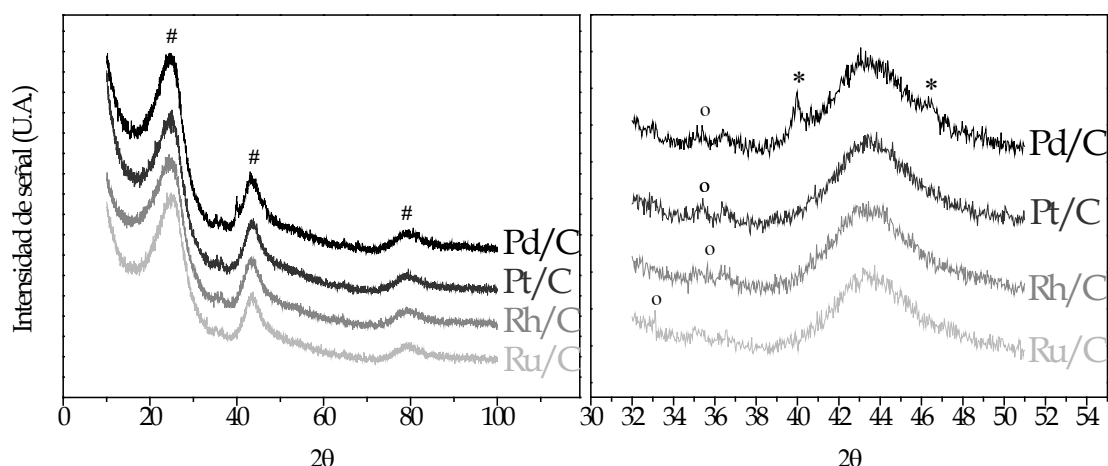


Figura 3.3 Difractogramas de los catalizadores preparados (izquierda) y ampliación de la zona 32-51° (derecha)

Por su parte, los picos más intensos de los metales Pd, Pt, Rh y Ru deberían aparecer en torno a 40,1°, 39,8°, 41,1° y 40°, respectivamente (Fichas 00-005-0681, 00-004-0802, 00-005-0685 y 00-006-0663 de la base de datos PDF-4+ de la ICDD; Persson et al., 2006; Álvarez-Montero et al., 2010B). Esta región de los espectros se encuentra representada en detalle a la derecha de los difractogramas completos de la Figura 3.3. En Pt/C, Rh/C y Ru/C no se detectan los picos asociados a estos metales, lo que sugiere que las partículas metálicas en estos catalizadores son de pequeño tamaño, confirmando su buena dispersión en el soporte.

Sin embargo, en el catalizador Pd/C aparecen dos picos (*), a 40,1° y 46,7°, asociados a los planos 111 y 200 del Pd, respectivamente. Dado que los resultados de quimisorción de CO (Tabla 3.3) indican que la dispersión del Pd en este catalizador es alta, la aparición de estos picos en el difractograma puede deberse a la existencia de un cierto número de partículas de Pd de mayor tamaño. Es decir, los resultados de dispersión junto con los de DRXP apuntan a la heterogeneidad del tamaño de las partículas metálicas en el catalizador Pd/C.

Por último, en todos los difractogramas pueden detectarse pequeños picos asociados a los cloruros de estos metales (o), como consecuencia de los precursores empleados en la preparación de los catalizadores.

3.1.5.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3.4 muestra algunas imágenes SEM, tanto de los catalizadores, como del CA soporte. Las imágenes del CA están formadas a partir de la señal emitida por electrones secundarios, que aportan buena información de la morfología del soporte, mientras que las imágenes de los catalizadores se han formado a partir de electrones retro-dispersados, que permiten observar la distribución de la fase activa en la superficie del catalizador.

Las micrografías del CA (Figura 3.4 A y B) muestran tamaños de grano variables y una morfología heterogénea, con capas de material plegadas o rotas, y partículas de distinta forma y tamaño.

Los análisis realizados hasta ahora al catalizador Pd/C apuntan a que las partículas de Pd están bien dispersas por todo el catalizador, si bien son de diversos tamaños. Las imágenes de este catalizador permiten confirmar estas impresiones, mostrando partículas de Pd con tamaños desde menos de 5 nm (Figura 3.4 D) hasta más de 100 nm (Figura 3.4 C), distribuidas por toda la superficie del catalizador.

Como se vio en la Tabla 3.3, el catalizador Rh/C presenta la mayor dispersión, y los resultados de XPS (Tabla 3.4) sugerían que estas partículas metálicas se encuentran, mayoritariamente, en la superficie externa del catalizador. Por todo ello, en las imágenes SEM cabría encontrar la superficie del catalizador cubierta de pequeñas partículas de Rh. Sin embargo, al observar este catalizador se han encontrado muy pocas partículas metálicas, algunas de las cuales se muestran en la Figura 3.4 E, lo que indica que el tamaño de la mayor parte de las mismas debe ser menor que el límite de detección del equipo empleado.

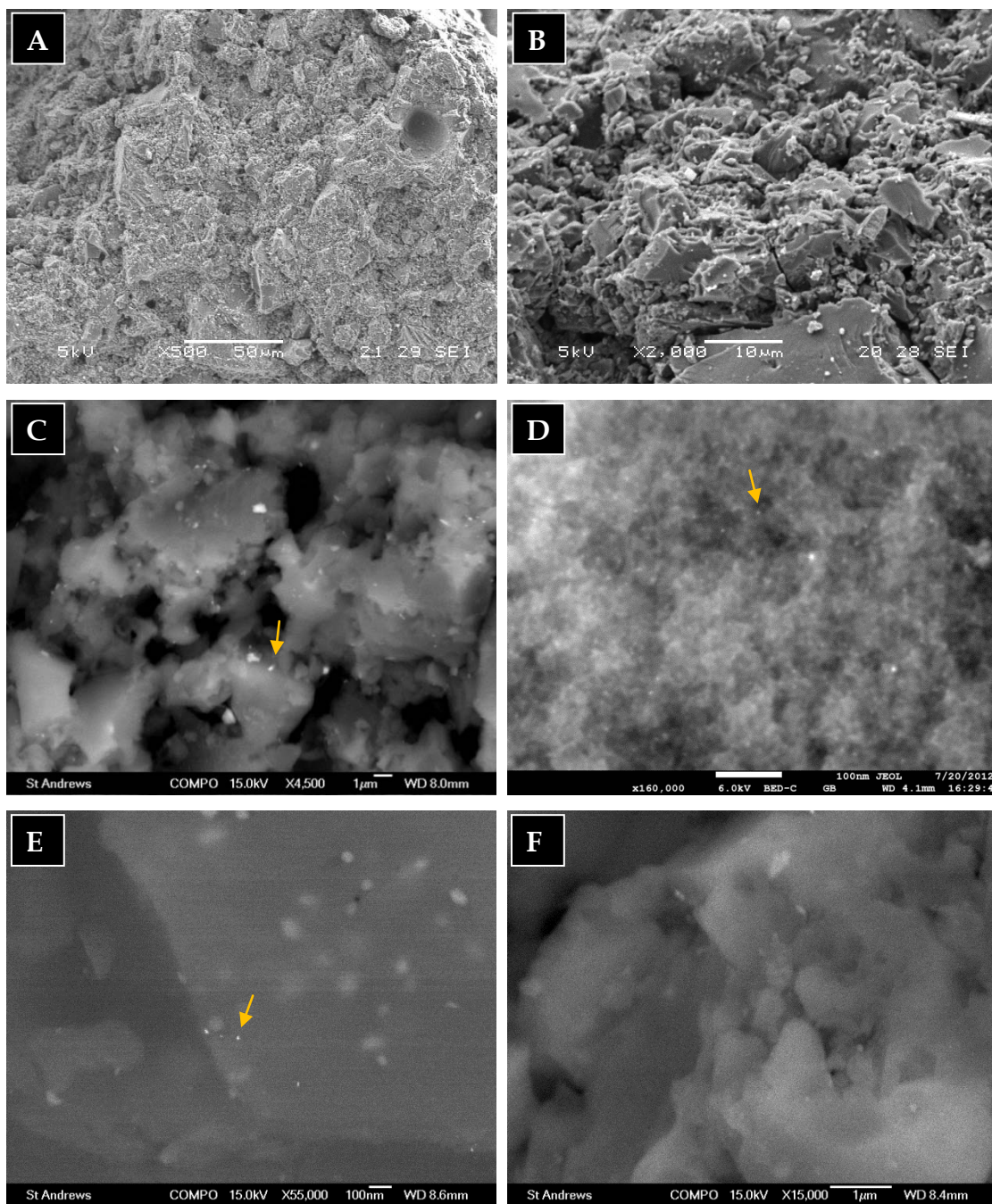


Figura 3.4 Micrografías de los catalizadores reducidos obtenidas por SEM: CA (A y B), Pd/C (C y D), Rh/C (E) y Ru/C (F)

Por último, la caracterización del catalizador Ru/C apunta a que las partículas de Ru se encuentran, predominantemente, en el interior de la estructura porosa del soporte, no en su superficie. Por eso no es de extrañar que en las micrografías SEM de este catalizador no se detecten partículas metálicas (Figura 3.4 F), dado que con esta técnica solo puede observarse la superficie externa de los materiales estudiados.

3.1.5.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

A diferencia de la microscopía SEM, por medio de las imágenes de TEM se pueden observar las partículas que se encuentran tanto en la superficie externa como en el interior de la estructura porosa del catalizador.

La Figura 3.5 muestra algunas micrografías seleccionadas de los catalizadores reducidos obtenidas mediante HRTEM, a partir de las que pueden confirmarse las conclusiones extraídas hasta ahora acerca del tamaño de las partículas metálicas.

Así, en la primera imagen (Figura 3.5 A), pueden verse las partículas más grandes de Pd, de unos 30-100 nm, mientras que en la Figura 3.5 B se observan nano-partículas de Pd de unos 2-5 nm de diámetro. Algunas de estas partículas más pequeñas se encuentran representadas con más resolución en la Figura 3.5 C. El tamaño de estas partículas está en el límite detectable con el microscopio empleado. Por esa razón, al analizar el catalizador Rh/C (Figura 3.5 D), cuyas partículas parecen ser, por lo visto hasta ahora, de menor tamaño, no puede distinguirse bien el metal (tal vez las partículas más oscuras que se observan en la imagen) de la estructura amorfa del CA. En las dos últimas imágenes se representa un aglomerado de partículas de RuCl_3 , con su análisis composicional por EDX (Figura 3.5 E) y algunas partículas esféricas de Ru (Figura 3.5 F).

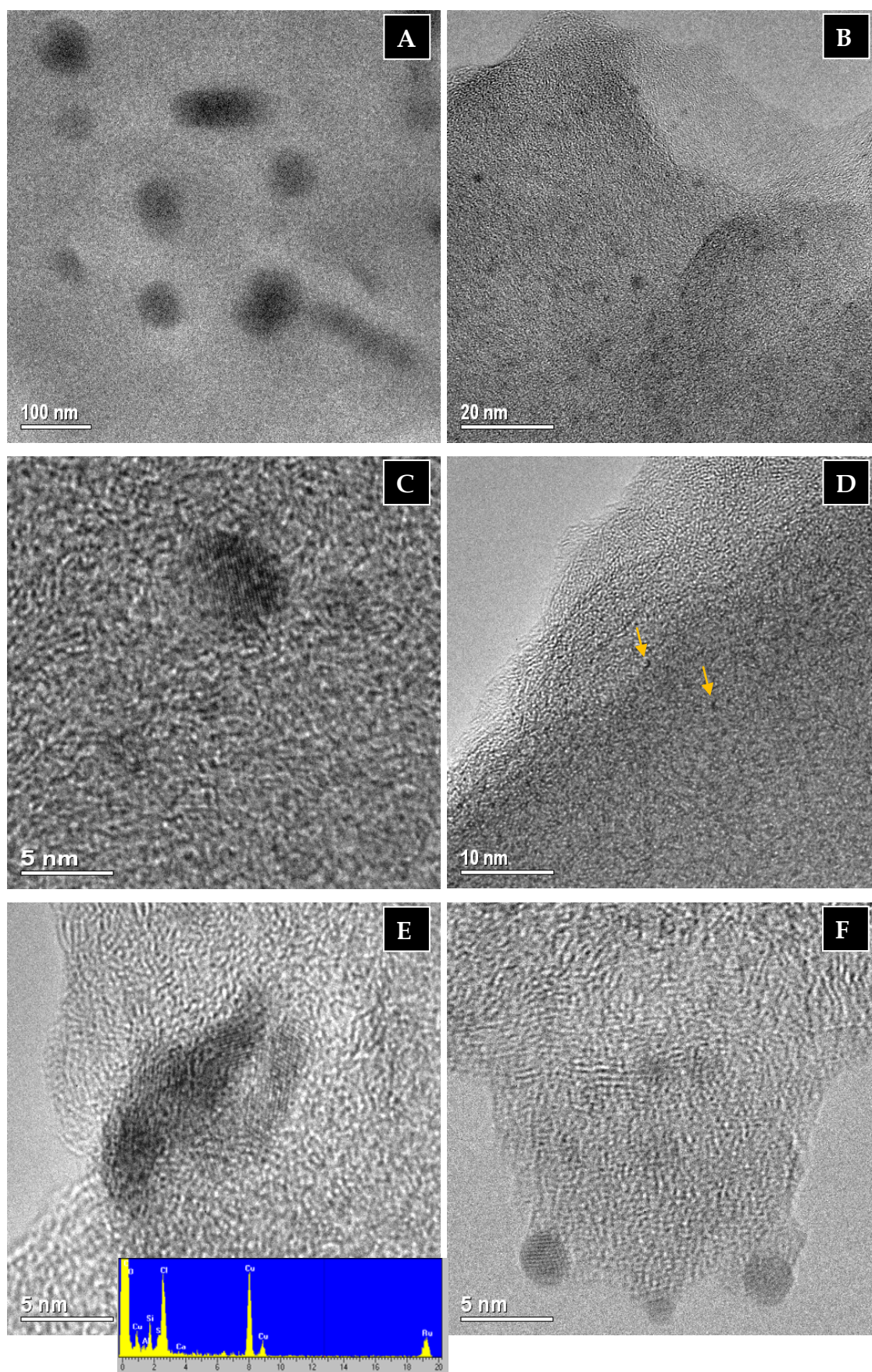


Figura 3.5 Micrografías HRTEM y análisis EDX de los catalizadores reducidos: Pd/C (A, B y C), Rh (D) y Ru/C (E y F)

En cuanto al catalizador Pt/C, la buena distribución de las partículas metálicas ya fue demostrada por Alvarez-Montero et al. (2011), que determinó, mediante microscopía STEM, un tamaño medio para estas partículas de 5,8 nm (Figura 3.6).

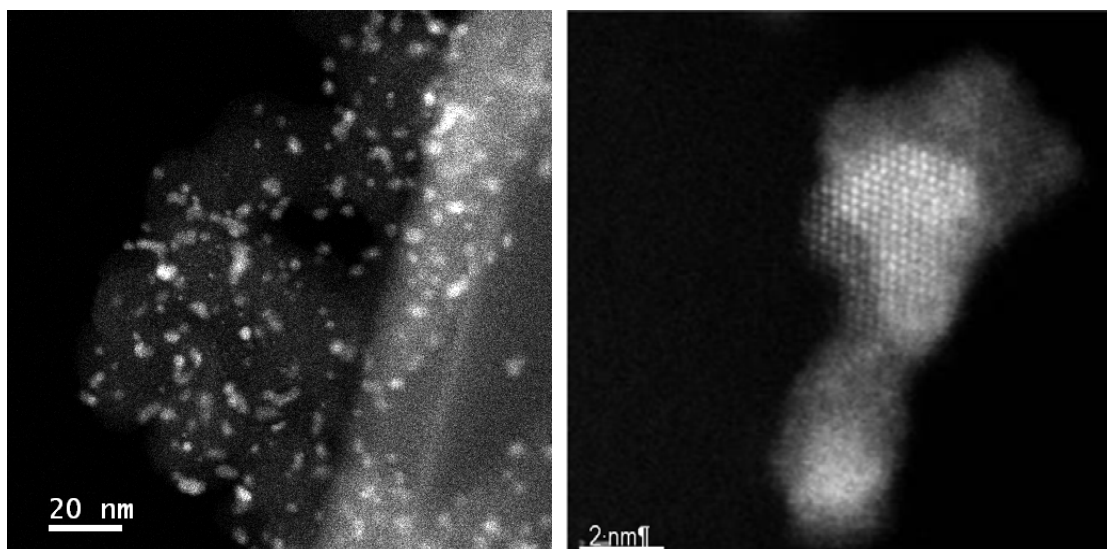


Figura 3.6 Micrografías STEM-HAADF del catalizador Pt/C (Alvarez-Montero et al., 2011)

3.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En un trabajo anterior (Alvarez-Montero et al., 2010B) se realizó un estudio preliminar de la HDC de DCM con catalizadores de Pd, Pt, Rh y Ru soportados sobre CA, encontrando que todos ellos son activos en la reacción, aunque con diferencias significativas tanto en la actividad, como en la selectividad y la estabilidad de los mismos. Con Pd/C y Pt/C, además, se estudió la HDC de TCM (Alvarez-Montero et al., 2010A; Alvarez-Montero et al., 2011) encontrando con ambos catalizadores altas selectividades a productos no clorados, aunque con diferencias en la distribución de productos. En este capítulo se estudia en mayor profundidad y se compara el comportamiento de los catalizadores preparados con esas cuatro fases activas (Pd, Pt, Rh y Ru) soportadas sobre CA, en la HDC de diferentes CMs, incluyendo el análisis de la actividad intrínseca de los mismos.

Dado que el resultado de la HDC no depende únicamente del catalizador empleado, sino también de las condiciones de operación, se analizó el efecto del tiempo espacial y la temperatura de reacción, dos de las variables más significativas, por su influencia tanto en la conversión de los compuestos organoclorados, como en la selectividad a productos de reacción (Ordóñez et al., 2003; Ramos et al., 2004; de Pedro et al., 2006; Góralski et al., 2007; Bae et al., 2008; González et al., 2008; Keane, 2011).

El estudio de la actividad de los cuatro catalizadores ensayados se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

- presión atmosférica
- caudal total de alimentación: $100 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$
- relación molar $\text{H}_2/\text{CM} = 100$
- concentración inicial de CM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: $0,04\text{-}1,73 \text{ kg h mol}^{-1}$
- temperatura de reacción: $125\text{-}250^\circ\text{C}$

Todos los catalizadores se redujeron *in situ* a 250°C antes de la reacción, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II.

El comportamiento de los catalizadores se evaluó en términos de conversión, TOF, selectividad a los productos de reacción y estabilidad.

Conversión de clorometano

Las Figuras 3.7 a 3.9 representan la evolución de la conversión de MCM, DCM y TCM, respectivamente, con el tiempo espacial, a diferentes temperaturas de reacción, con cada catalizador. Como puede observarse, a medida que aumenta el tiempo espacial, lo hace también la conversión de CM, siendo el efecto más acusado a tiempos espaciales más bajos.

Los resultados permiten establecer el siguiente orden de reactividad: $\text{TCM} > \text{DCM} > \text{MCM}$.

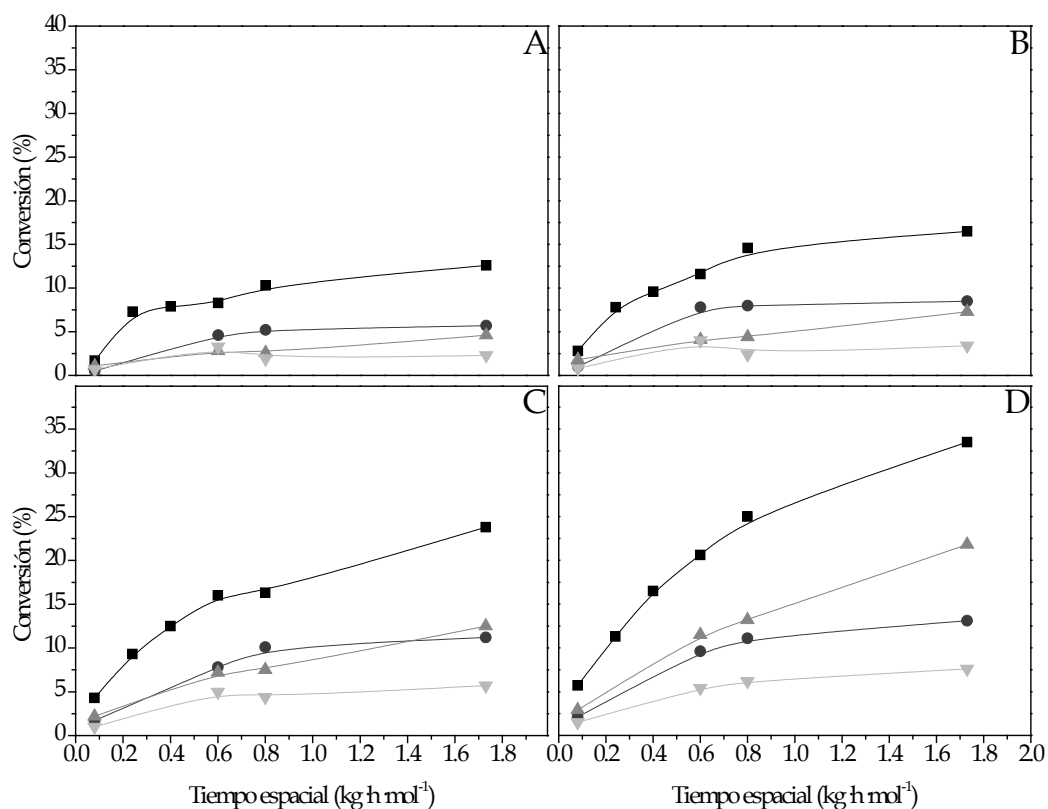


Figura 3.7 Conversión vs. tiempo espacial en la HDC de MCM a 175°C (A), 200°C (B), 225°C (C) y 250°C (D) con los distintos catalizadores: Pd/C (■), Pt/C (●), Rh/C (▲) y Ru/C (▼)

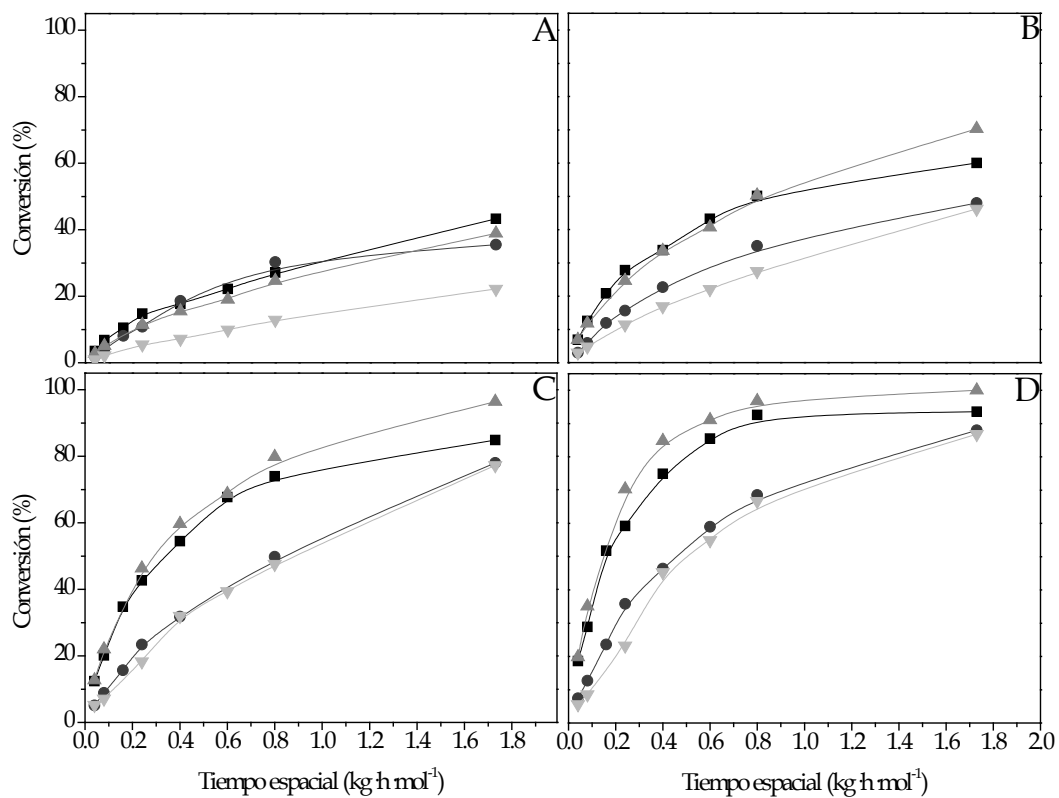


Figura 3.8 Conversión vs. tiempo espacial en la HDC de DCM a 175°C (A), 200°C (B), 225°C (C) y 250°C (D) con los distintos catalizadores: Pd/C (■), Pt/C (●), Rh/C (▲) y Ru/C (▼)

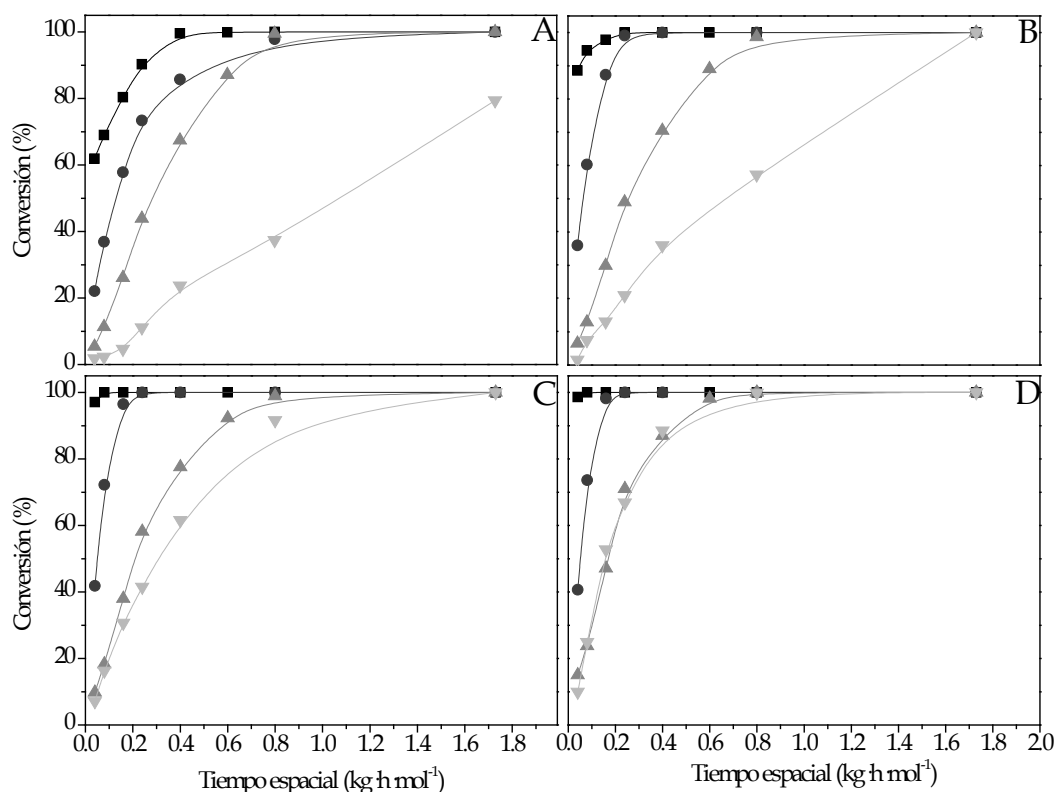


Figura 3.9 Conversión vs. tiempo espacial en la HDC de TCM a 175°C (A), 200°C (B), 225°C (C) y 250°C (D) con los distintos catalizadores: Pd/C (■), Pt/C (●), Rh/C (▲) y Ru/C (▼)

Algunos autores (Ordóñez et al., 2000B; Mori et al., 2002; Alvarez-Montero et al., 2010A) han atribuido la diferente reactividad de estos compuestos al valor de la energía de disociación (E_{dis}) del enlace C-Cl, siendo la reactividad mayor cuanto menor es dicha energía. Estos valores son 325, 339 y 351 kJ mol⁻¹ para TCM, DCM y MCM, respectivamente (Ordóñez et al., 2000B).

Por su parte, Omar et al. (2011) explican esta tendencia en la reactividad por el carácter menos exotérmico de la adsorción disociativa de los CMs a medida que disminuye el número de átomos de cloro de la molécula.

La Figura 3.7 muestra que, si bien en ningún caso se lograron conversiones elevadas de MCM, el catalizador más activo es el Pd/C, con el que se alcanzó una conversión cercana al 35% a la temperatura y el tiempo espacial más altos. Este catalizador también se mostró como el más activo en

la HDC de TCM (Figura 3.9), alcanzándose una conversión completa con todos los catalizadores, aunque con Rh/C y Ru/C se necesitaron tiempos espaciales significativamente mayores que con Pd/C y Pt/C. Por su parte, en la HDC de DCM (Figura 3.8) los catalizadores que presentaron la mayor actividad fueron Pd/C y Rh/C.

La conversión de CM también aumenta con la temperatura de reacción, siendo este aumento más acusado cuanto mayor es la misma. La Figura 3.10 representa la evolución de la conversión de cada CM con la temperatura de reacción, para cada uno de los catalizadores. En ella podemos apreciar, de nuevo, que en la HDC de MCM (Figura 3.10A) el catalizador más activo fue Pd/C, en la de DCM (Figura 3.10B) lo fueron los de Pd y Rh, sobre todo a elevada temperatura de reacción, y en la HDC de TCM (Figura 3.10C), los catalizadores más activos fueron Pd/C y Pt/C.

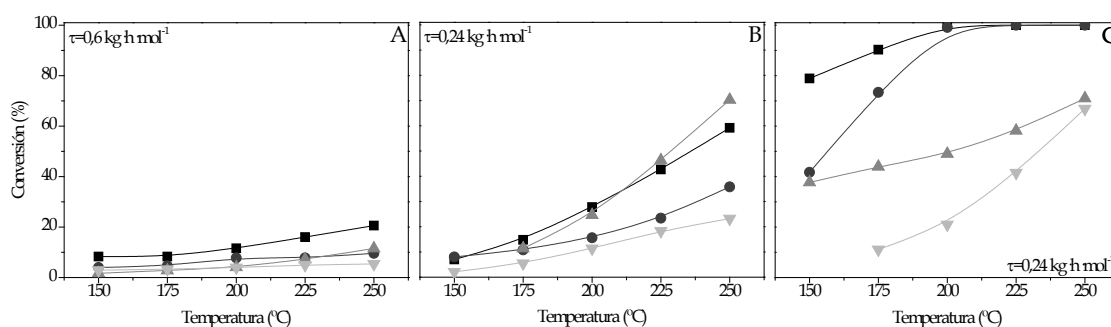


Figura 3.10 Conversión vs. temperatura de reacción en la HDC de MCM (A), DCM (B) y TCM (C) con los distintos catalizadores: Pd/C (■), Pt/C (●), Rh/C (▲) y Ru/C (▼)

Actividad por átomo de metal expuesto (Turnover frequency)

Para comparar la actividad intrínseca de los diferentes metales se estudió la evolución de la conversión a tiempos espaciales pequeños, lo que permitió el cálculo de los valores de TOF a partir de las velocidades iniciales.

Para determinar los valores de las velocidades iniciales de reacción se representó la conversión total frente al tiempo espacial a diferentes temperaturas de reacción, considerando únicamente los datos experimentales en los que se puede asumir una relación lineal entre ambos

(lo que ocurre a τ y conversión bajos). Las pendientes de estas rectas se corresponden con las velocidades iniciales a cada temperatura.

A modo de ejemplo, la Figura 3.11 muestra gráficamente la forma de obtener las velocidades iniciales para la HDC de DCM a distintas temperaturas con el catalizador Pd/C.

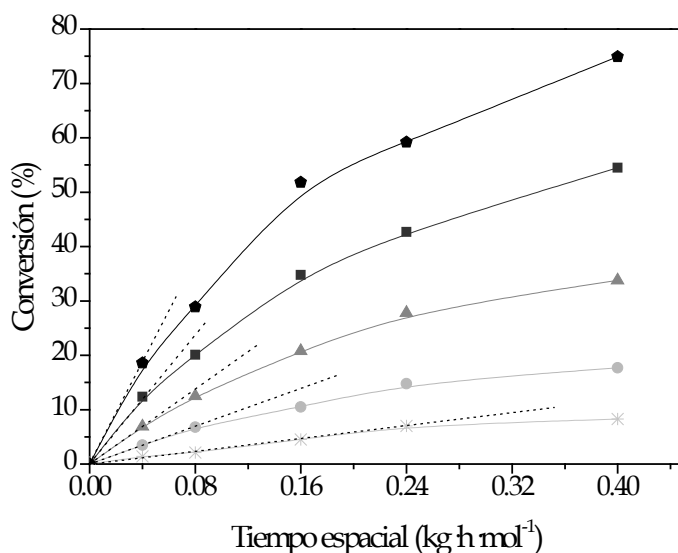


Figura 3.11 Obtención de las velocidades iniciales de reacción en la HDC de DCM con el catalizador Pd/C: 150°C (*), 175°C (●), 200°C (▲), 225°C (■) y 250°C (◆)

En la Tabla 3.5 se recogen los resultados de velocidad inicial y TOF calculados para cada catalizador, en la HDC de DCM y TCM a diferentes temperaturas de reacción.

En todos los casos, a medida que aumenta la temperatura de reacción, lo hace el valor de TOF, acorde con los resultados vistos anteriormente. Pero mientras en la HDC de TCM, al comparar los cuatro catalizadores, se encontró que su actividad sigue el orden Pd/C > Pt/C > Rh/C > Ru/C, en la HDC de DCM el orden de actividad fue Pd/C > Rh/C > Pt/C > Ru/C, siendo muy similares, en este último caso, los valores obtenidos para los catalizadores de Pt y Rh.

Tabla 3.5 Velocidad inicial y TOF inicial en la HDC de DCM y TCM

	HDC de DCM			HDC de TCM	
	T (°C)	$r_{\text{CM}} \times 10^2$ (mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	$r_{\text{CM}} \times 10^2$ (mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)
Pd/C	125	-	-	23,95	98,02
	150	3,30	13,64	105,23	430,72
	175	9,88	40,45	179,94	736,52
	200	18,10	74,07	257,56	1054,21
	225	36,00	147,33	282,27	1155,34
	250	53,94	220,79	286,63	1173,19
Pt/C	150	1,18	9,56	20,20	164,20
	175	3,06	24,86	41,18	334,70
	200	5,29	43,03	88,68	720,81
	225	11,55	93,88	106,18	863,06
	250	21,32	173,33	108,24	879,79
Rh/C	150	-	-	14,69	47,23
	175	7,84	25,22	17,66	56,78
	200	18,17	58,44	20,16	64,82
	225	33,84	108,82	30,23	97,21
	250	54,30	174,61	36,24	116,55
Ru/C	150	0,98	4,94	-	-
	175	2,55	12,89	4,94	24,99
	200	5,17	26,14	10,09	50,97
	225	8,27	41,78	19,95	100,83
	250	10,66	53,89	33,12	167,35

Se calcularon también los valores de TOF a iso-conversión ($X_{\text{DCM}}=15\%$; $X_{\text{TCM}}=40\%$), encontrándose en ambas reacciones el mismo orden de actividad, $\text{Pd/C} > \text{Pt/C} > \text{Rh/C} > \text{Ru/C}$, siendo de nuevo muy parecidos los valores obtenidos para Pt y Rh en la HDC de DCM (Tabla 3.6).

Tabla 3.6 Velocidad inicial y TOF a iso-conversión en la HDC de DCM (T=200°C; $X_{\text{DCM}}=15\%$) y TCM (T=150°C; $X_{\text{TCM}}=40\%$)

	HDC de DCM		HDC de TCM	
	$r_{\text{CM}} \times 10^2$ (mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	$r_{\text{CM}} \times 10^2$ (mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)
Pd/C	2,02	8,29	9,45	38,68
Pt/C	0,92	7,50	2,46	20,00
Rh/C	1,88	6,91	2,60	9,57
Ru/C	0,76	3,85	0,34	1,74

En la bibliografía científica, distintos autores han relacionado la mayor o menor actividad mostrada por un catalizador con las propiedades electrónicas de los metales que componen la fase activa (Kittel, 1986; Phuong et al., 1986; Cox, 1987; Arcoya et al., 1991; Vaarkamp et al., 1993; Larsen y Haller, 1993; Gómez-Sainero et al., 2000; Urbano y Marinas, 2001).

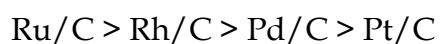
La densidad local de estados desocupados en el nivel de *Fermi* de estos metales ($N(E_f)$) indica el número de estados cuánticos de que dispone para enlazar con los reactantes, y se puede emplear para caracterizar la estructura electrónica intrínseca de un metal y explicar su actividad catalítica. En la HDC, el CM se adsorbe disociativamente a través de su extremo clorado (electro-dador), por lo que cuanto más alto sea el valor de $N(E_f)$ en el metal, mayor será su afinidad por las especies electro-dadoras y, por tanto, mayor será la actividad catalítica. Pero $N(E_f)$ puede verse afectado por factores como el estado de oxidación, la geometría del cristal o el ambiente químico. Sin embargo, esta no es una propiedad fácil de medir, por lo que en su lugar se emplea la susceptibilidad magnética (χ), que depende directamente de $N(E_f)$. Los valores de χ para los metales Pd, Pt, Rh y Ru son 557×10^6 , 189×10^6 , 102×10^6 y 43×10^6 , respectivamente (Albert y Rubin, 1971; Gómez-Sainero et al., 2000), es decir, siguen la secuencia Pd > Pt > Rh > Ru, que coincide con la encontrada para la actividad de los catalizadores en la HDC de TCM.

La escasa diferencia de actividad de Pt/C frente a Rh/C en la HDC de DCM podría explicarse por el diferente estado de oxidación del metal en estos catalizadores, al contener Pt/C menor proporción de especies en estado electro-deficiente Pt^{n+} (Tabla 3.4), ya que, como se ha comentado más arriba, un factor como el estado de oxidación afectará al valor de $N(E_f)$.

Selectividad a los productos de reacción

En cuanto a la selectividad a los productos de reacción también se encuentran diferencias significativas en función del catalizador y el CM de partida. Así, mientras que con Pt/C y los tres CMs, el único producto de

reacción no clorado obtenido fue CH_4 , con los otros tres catalizadores se observa una mayor diversidad de productos. Y mientras que en la HDC de MCM, con todos los catalizadores, el único producto formado fue CH_4 , con los otros dos CMs se obtuvieron hidrocarburos de hasta 4 átomos de carbono. De esta manera, se pueden ordenar los catalizadores y CMs en función de la variedad de productos formada en la reacción como sigue:



Los resultados de selectividad, con cada catalizador, en la HDC de DCM se muestran en las Tablas 3.7 a 3.10. En ellas se observa que los cuatro catalizadores fueron altamente selectivos a productos no clorados ($> 75\%$ en todos los casos, y aproximándose al 95% en el caso de Pd/C y Rh/C a 250°C).

El producto de reacción principal con los cuatro catalizadores fue CH_4 , pero no el único. Con el catalizador Pt/C únicamente se formaron CH_4 y MCM. Con el de Pd también se obtuvieron C_2H_6 y pequeñas cantidades de C_3H_8 , compuesto que se formó en mayor proporción con Rh/C y Ru/C. Este último es el catalizador con el que se produjo la mayor diversidad de productos, ya que, además de todos los anteriores, también se formaron C_2H_4 y C_3H_6 .

La selectividad no varía significativamente con el tiempo espacial, excepto con el catalizador de Ru, con el que se obtuvieron alquenos a bajos tiempos espaciales, que a mayores tiempos espaciales se transformaron en los correspondientes alcanos (esto se discutirá más detenidamente al analizar el mecanismo de reacción en el apartado 3.3).

Tabla 3.7 Selectividad a los productos de reacción y grado de dechloración global en la HDC de DCM con el catalizador Pd/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{DCM} (%)	CH ₄	Selectividad (%)			MCM	Declar. (%)
0,04	150	1,4	86,4				13,6	1,3
	175	3,5	80,0	9,6			10,4	3,3
	200	6,9	74,4	16,5			9,1	6,6
	225	12,4	67,7	22,9	1,8		7,6	11,9
	250	18,6	61,9	30,1	2,5		5,5	18,1
0,08	150	2,1	84,3				15,7	1,9
	175	6,8	78,0	9,4			12,6	6,4
	200	12,5	74,5	15,6			9,9	11,9
	225	20,1	68,0	22,3	1,7		8,0	19,3
	250	28,9	62,5	29,7	2,2		5,6	28,1
0,16	150	4,5	81,7	4,5			13,8	4,2
	175	10,5	79,7	9,1			11,2	9,9
	200	20,8	75,0	15,0	0,8		9,2	19,8
	225	34,8	69,0	22,1	1,4		7,5	33,5
	250	51,8	62,7	29,1	2,0		6,2	50,2
0,24	150	7,0	81,5	3,9			14,6	6,5
	175	14,8	79,0	8,4			12,6	13,9
	200	27,8	75,3	14,0	0,7		10,0	26,4
	225	42,7	69,5	20,8	1,3		8,4	40,9
	250	59,2	63,4	27,4	1,8		7,4	57,0
0,40	150	8,3	79,9	3,5			16,6	7,6
	175	17,7	78,9	7,7			13,4	16,5
	200	33,8	75,4	13,1	0,7		10,8	32,0
	225	54,5	70,0	20,1	1,2		8,7	52,1
	250	74,9	63,6	27,3	1,8		7,3	72,2
0,60	150	9,1	79,6	3,1			17,3	8,3
	175	22,2	78,9	7,5			13,6	20,7
	200	43,2	75,8	12,7	0,7		10,8	40,9
	225	67,7	70,5	19,8	1,1		8,6	64,8
	250	85,5	64,5	26,6	1,6		7,3	82,4
0,80	150	13,9	79,5	3,1			17,4	12,7
	175	27,1	78,8	7,2			14,0	25,2
	200	50,1	76,0	12,4	0,6		11,0	47,3
	225	74,0	70,9	19,2	1,1		8,8	70,7
	250	92,6	64,8	26,5	1,6		7,1	89,3
1,73	150	21,0	79,3	2,1			18,6	19,0
	175	43,3	78,2	5,9			15,9	39,9
	200	60,0	77,4	10,4	0,5		11,7	56,5
	225	84,9	73,6	16,6	0,8		9,0	81,1
	250	93,6	67,9	23,9	1,4		6,8	90,4

Tabla 3.8 Selectividad a los productos de reacción y grado de
decoloración global en la HDC de DCM con el catalizador Pt/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{DCM} (%)	Selectividad (%)		Decoloración global (%)
			CH ₄	MCM	
0,04	150	0,3	75,9	24,1	0,3
	175	1,8	77,5	22,5	1,6
	200	3,0	80,9	19,1	2,7
	225	5,1	85,1	14,9	4,7
	250	7,4	86,7	13,3	6,9
0,08	150	3,0	75,4	24,6	2,6
	175	4,0	77,2	22,8	3,5
	200	5,9	80,5	19,5	5,3
	225	8,9	84,2	15,8	8,2
	250	12,7	86,2	13,8	11,8
0,16	150	7,0	74,0	26,0	6,1
	175	8,1	77,8	22,2	7,2
	200	11,9	80,4	19,6	10,7
	225	15,7	82,7	17,3	14,3
	250	23,6	84,6	15,4	21,8
0,24	150	8,0	75,6	24,4	7,0
	175	10,8	77,2	22,8	9,6
	200	15,6	80,6	19,4	14,1
	225	23,4	83,3	16,7	21,4
	250	35,8	85,9	14,1	33,3
0,40	150	15,5	75,4	24,6	13,6
	175	18,6	76,7	23,3	16,4
	200	22,7	79,9	20,1	20,4
	225	31,8	82,5	17,5	29,0
	250	46,4	85,0	15,0	42,9
0,80	150	22,0	76,1	23,9	19,4
	175	30,3	78,7	21,3	27,1
	200	35,1	81,2	18,8	31,8
	225	49,8	83,7	16,3	45,7
	250	68,5	85,6	14,4	63,6
1,73	150	29,6	77,6	22,4	26,3
	175	35,5	78,4	21,6	31,7
	200	48,0	81,1	18,9	43,5
	225	77,9	82,9	17,1	71,3
	250	88,0	84,6	15,4	81,2

Tabla 3.9 Selectividad a los productos de reacción y grado de
decloración global en la HDC de DCM con el catalizador Rh/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{DCM} (%)	Selectividad (%)				Decloración global (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	MCM	
0,04	175	2,8	80,5	9,6	1,9	8,0	2,7
	200	6,9	74,7	14,1	4,3	6,9	6,7
	225	12,7	69,3	18,1	6,0	6,6	12,3
	250	19,8	65,8	21,3	7,0	5,9	19,2
0,08	175	5,1	80,9	9,7	0,5	8,9	4,9
	200	11,8	76,2	12,7	3,5	7,6	11,4
	225	22,0	72,7	16,3	5,0	6,0	21,3
	250	35,1	67,7	19,7	6,0	6,6	33,9
0,24	175	11,4	78,4	10,4	2,8	8,4	10,9
	200	24,6	74,5	14,5	4,1	6,9	23,8
	225	46,3	71,0	17,7	5,4	5,9	44,9
	250	70,3	67,9	20,8	6,0	5,3	68,4
0,40	175	15,5	76,4	11,8	3,4	8,4	14,8
	200	33,6	72,4	15,7	5,0	6,9	32,4
	225	59,7	68,3	19,4	6,3	6,0	57,9
	250	84,8	65,7	22,3	6,8	5,2	82,6
0,60	175	19,0	73,8	12,2	3,5	10,5	18,0
	200	40,7	69,4	16,6	5,3	8,7	38,9
	225	68,7	65,2	20,5	6,9	7,4	66,2
	250	91,1	62,2	23,8	7,8	6,2	88,3
0,80	175	24,7	74,8	11,5	3,2	10,5	23,4
	200	50,3	69,1	16,6	5,4	8,9	48,1
	225	79,8	64,7	20,6	7,0	7,7	76,7
	250	96,8	61,0	24,2	8,1	6,7	93,6
1,73	175	38,9	75,0	10,5	2,9	11,6	36,6
	200	70,3	71,4	15,0	4,6	9,0	67,1
	225	96,4	67,2	18,8	6,1	7,9	92,6
	250	100	63,0	22,7	7,4	6,9	96,6

Tabla 3.10 Selectividad a los productos de reacción y grado de decoloración global en la HDC de DCM con el catalizador Ru/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{DCM} (%)	Selectividad (%)						MCM	Decloración global (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆			
0,04	150	0,4	100							0,4
	175	1,0	100							1,0
	200	3,1	71,2	11,2		7,9	1,7	8,0		2,9
	225	5,2	58,8	9,3	9,8	4,9	9,1	8,1		5,0
	250	5,6	50,2	4,2	19,3	1,3	13,0	12,0		5,3
0,08	150	0,7	100							0,7
	175	2,2	76,4	10,5		8,0		5,1		2,1
	200	4,8	68,2	11,7		8,1	3,6	8,4		4,6
	225	7,1	58,4	13,3	4,0	4,7	8,9	10,7		6,7
	250	8,6	48,8	15,4	8,8	0,7	11,0	15,3		7,9
0,24	150	2,1	84,7	9,6				5,7		2,0
	175	5,5	72,2	10,8		8,3		8,7		5,3
	200	11,4	65,1	12,7	1,6	8,7	2,0	9,9		10,8
	225	18,3	57,5	13,4	5,2	7,0	5,5	11,4		17,3
	250	23,2	48,2	9,6	13,5	3,1	9,9	15,7		21,4
0,40	150	3,1	75,0	8,6		7,4		9,0		3,0
	175	7,2	73,4	10,5		8,5		7,6		6,9
	200	16,9	67,3	12,6		9,9	1,1	9,1		16,1
	225	32,0	59,1	14,8	2,3	10,6	2,8	10,4		30,3
	250	46,3	51,9	15,4	6,4	8,2	6,6	11,5		43,6
0,60	150	4,1	75,6	8,9		7,4		8,1		3,9
	175	9,9	72,8	10,9		8,6		7,7		9,5
	200	22,1	66,0	12,9	0,8	10,1	0,9	9,3		21,1
	225	39,4	58,5	15,5	2,0	10,8	2,4	10,8		37,3
	250	55,9	51,6	16,1	5,6	7,6	5,8	13,3		52,2
0,80	150	4,7	77,1	8,9		6,9		7,1		4,5
	175	12,9	72,1	10,9		8,7		8,3		12,4
	200	27,5	65,4	13,1	0,6	10,1	0,7	10,1		26,1
	225	47,6	58,5	15,8	1,5	10,6	1,8	11,8		44,8
	250	66,7	51,8	17,7	3,8	9,0	4,1	13,6		62,2
1,73	150	8,7	78,8	8,4		5,7		7,1		8,4
	175	22,2	72,0	11,0		8,3		8,7		21,2
	200	46,2	66,6	13,4		9,8		10,2		43,8
	225	77,3	59,8	16,4	0,5	11,2	0,5	11,6		72,8
	250	93,8	54,0	20,1	0,4	11,5	0,5	13,5		87,5

Con respecto a la temperatura de reacción, se vio que sólo con el catalizador de Pt aumentó la selectividad a CH₄ con la temperatura, al

contrario a lo que ocurre con los otros catalizadores, para los que el aumento de la temperatura de reacción favoreció la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono, en detrimento del CH_4 . Por otra parte, de nuevo con la excepción de Ru/C , al aumentar la temperatura disminuyó la selectividad a MCM. El catalizador de Ru mostró un comportamiento opuesto, que se podría relacionar con la fuerte tendencia de este metal a sinterizar (Álvarez-Montero et al., 2010B), lo que dificultaría la entrada del hidrógeno en los centros activos. Como se verá en el apartado 3.4, efectivamente este metal se sinteriza rápidamente durante la HDC de DCM. De manera general, sin embargo, se puede afirmar que un aumento de temperatura favorece la decloración global.

En la HDC de TCM (Tablas 3.11 a 3.14), la formación de CH_4 no está tan favorecida como en la de DCM, obteniéndose mayor cantidad de hidrocarburos de más de un átomo de carbono. Con el catalizador Pt/C se formó principalmente CH_4 , seguido de DCM y algo de MCM. Con Pd/C , además, se formaron C_2H_6 , C_3H_8 , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ y pequeñas cantidades de C_2H_4 , C_3H_6 . Por su parte, con Rh/C y Ru/C se obtuvo la mayor variedad de productos, formándose principalmente DCM con ambos catalizadores, por lo que a priori no parecen los más adecuados para llevar a cabo HDC de TCM, cuyo objetivo es una decloración lo más completa posible.

Con Pd/C y Pt/C la selectividad se mantuvo invariable con el tiempo espacial, igual que en la HDC de DCM, y la formación de productos no clorados está mucho más favorecida que la de productos clorados, especialmente con Pd/C , con el que se obtuvo más del 95% de productos no clorados incluso a los tiempos espaciales más bajos. Sin embargo, con Rh/C y Ru/C se formó gran cantidad de DCM en la HDC de TCM, especialmente con Ru/C , con el que se obtuvo una selectividad a DCM entre 30 y 100% dependiendo del tiempo espacial. Con estos dos catalizadores, además, se obtuvieron altas selectividades a alquenos, indicando que Rh y Ru tienen una capacidad hidrogenante mucho menor que Pd y Pt .

Tabla 3.11 Selectividad a los productos de reacción y grado de dechloración global en la HDC de TCM con el catalizador Pd/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{TCM} (%)	Selectividad (%)								Declorac. global (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	MCM	DCM	
0,04	125	16,1	43,8	30,7	1,3	11,5	1,2	6,0	0,4	5,1	15,5
	150	36,2	39,2	33,4	1,3	13,4	0,2	7,1	1,4	4,0	35,1
	175	61,9	32,7	39,4	1,3	14,8	0,5	7,2	1,4	2,7	60,5
	200	88,6	30,8	41,6	1,3	15,0	0,6	7,1	1,3	2,3	86,9
	225	97,1	27,1	45,2	1,6	15,1	0,8	6,8	1,2	2,2	95,3
	250	98,6	22,8	45,9	3,2	15,7	3,2	5,9	0,8	2,5	96,7
0,08	125	22,1	44,7	30,7	1,0	13,2		5,7	1,3	3,4	21,5
	150	47,6	39,4	33,6	1,1	14,2	0,5	6,6	2,0	2,6	46,5
	175	69,0	32,7	36,4	2,0	14,8	0,9	7,5	2,7	3,0	67,0
	200	94,6	30,1	42,2		14,9	1,0	6,8	2,7	2,3	92,3
	225	100	26,2	46,0		15,0	1,1	6,9	2,7	2,1	97,7
	250	100	21,8	49,6		16,6	1,1	5,9	2,8	2,2	97,6
0,16	125	39,8	44,9	30,9	0,7	11,2	0,8	5,3	1,7	4,5	38,4
	150	68,0	42,0	33,8	0,8	12,0	0,9	6,2	1,4	2,9	66,4
	175	80,4	34,2	38,7	0,8	13,8	1,0	6,6	2,2	2,7	78,4
	200	97,8	30,1	42,4		14,7	1,1	7,0	2,5	2,2	95,6
	225	100	25,2	46,4		15,6	1,1	7,2	2,6	1,9	97,9
	250	100	20,0	50,1		16,5	1,1	7,9	2,5	1,9	97,9
0,24	125	51,3	48,5	30,1	0,4	11,2		4,3	1,0	4,5	49,6
	150	78,9	44,6	33,0	0,4	12,6		5,0	1,0	3,4	76,8
	175	90,3	37,2	37,1	0,6	14,4	0,2	6,0	1,2	3,3	88,0
	200	100	29,4	43,3	0,4	15,0	0,6	7,1	1,3	2,9	97,6
	225	100	24,1	47,3		16,0	0,9	7,6	1,4	2,7	97,7
	250	100	18,9	51,0		17,2	1,1	7,8	1,4	2,6	97,8
0,40	125	71,7	48,6	30,0		10,9		4,0	1,4	5,1	68,9
	150	97,0	45,4	32,9		12,1		4,6	1,3	3,7	94,2
	175	99,6	37,8	37,6		14,5		5,9	0,7	3,5	97,0
0,60	125	99,4	50,7	30,3		8,9		3,0	2,4	4,7	95,5
	150	99,8	47,8	32,6		11,1		3,9	1,6	3,0	97,3
	175	99,9	41,4	37,4		12,9		4,7	1,1	2,5	97,9
0,80	125	99,5	51,6	31,7		10,2		2,4	0,3	3,8	96,9
	150	100	47,8	33,2		12,2		3,6		3,2	97,9
	175	100	42,2	36,8		13,4		4,7		2,9	98,1
1,73	125	100	53,0	32,0		10,7		3,2		1,1	99,3
	150	100	49,1	30,9		11,0		4,2	0,8	4,0	97,1
	175	100	42,7	34,5		13,3		5,3	1,2	3,0	97,6

Tabla 3.12 Selectividad a los productos de reacción y grado de decloración global en la HDC de TCM con el catalizador Pt/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{TCM} (%)	Selectividad (%)			Decloración global (%)
			CH ₄	MCM	DCM	
0,04	150	9,5	88,1		11,9	8,7
	175	22,1	88,0	2,2	9,8	20,5
	200	36,0	90,4	1,9	7,7	33,9
	225	41,8	92,2	1,6	6,2	39,8
	250	40,7	92,7	1,3	6,0	38,9
0,08	150	18,2	84,5	2,8	12,7	16,5
	175	36,9	87,1	2,3	10,6	34,0
	200	60,3	89,7	1,9	8,4	56,5
	225	72,2	91,5	1,6	6,9	68,5
	250	73,6	91,8	1,4	6,8	69,9
0,16	150	31,2	82,5	2,9	14,6	27,9
	175	57,8	86,2	2,4	11,4	52,9
	200	87,3	88,7	1,9	9,4	81,3
	225	96,5	90,7	1,6	7,7	91,0
	250	98,2	91,3	1,4	7,3	93,0
0,24	150	41,7	81,6	3,0	15,4	37,0
	175	73,4	84,4	2,5	13,1	66,4
	200	99,1	88,2	1,9	9,9	91,9
	225	100	90,9	1,6	7,5	94,5
	250	100	91,8	1,4	6,8	95,0
0,40	150	63,5	78,4	3,0	18,6	55,0
	175	85,7	83,8	2,8	13,4	77,2
	200	100	87,7	2,2	10,1	92,5
	225	100	89,9	1,7	8,4	93,8
	250	100	90,7	1,5	7,8	94,3
0,80	150	75,1	77,2	3,7	19,1	64,6
	175	97,8	82,8	2,8	14,4	87,5
	200	100	85,5	2,4	12,1	91,1
	225	100	88,5	1,8	9,7	92,9
	250	100	91,0	1,4	7,6	94,5
1,73	150	89,6	76,1	3,7	20,2	76,4
	175	100	81,7	3,1	15,2	88,8
	200	100	84,0	2,9	13,1	90,3
	225	100	86,8	2,0	11,2	91,9
	250	100	91,0	1,5	7,5	94,5

Tabla 3.13 Selectividad a los productos de reacción y grado de dechloración global en la HDC de TCM con el catalizador Rh/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{TCM} (%)	Selectividad (%)										Decl. (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀ 0	C ₄ H ₈	MCM	DCM		
0,04	150	4,3	44,7					14,2				41,1	3,1
	175	5,4	31,5			19,7		18,6				30,2	4,3
	200	6,5	26,4			19,2		16,4				38,0	4,9
	225	9,8	23,6			11,3		8,5				56,6	6,1
	250	15,0	18,6			14,2		4,8				62,4	8,8
0,08	150	9,4	31,2	3,1	14,5		15,5			3,1	32,6	7,3	
	175	11,3	31,1		18,8		17,5				32,6	8,8	
	200	12,9	25,3		18,4		15,6				40,7	9,4	
	225	18,3	19,3		15,7		11,4				53,6	11,8	
	250	23,8	15,3		13,5		8,0				63,2	13,8	
0,16	150	21,6	23,4	9,4	9,2	6,2	10,4				8,5	32,9	16,3
	175	26,1	24,3	5,4	14,8	1,0	14,4				5,0	35,1	19,6
	200	29,9	19,7	3,9	14,5	0,7	13,0	3,1			3,7	41,4	21,3
	225	38,0	15,5	2,1	13,4	0,5	10,5	3,2			1,1	53,7	24,3
	250	47,1	12,1	0,9	12,0		7,5	2,4				65,1	26,7
0,24	150	37,7	21,5	10,4	6,7	7,7	8,1				9,7	35,9	27,5
	175	43,9	21,1	5,5	12,6	2,7	12,9			1,8	4,7	38,7	31,9
	200	49,0	17,3	3,7	13,2	1,2	12,1			2,8	3,4	46,3	33,3
	225	58,2	13,1	2,6	12,2	0,5	9,7			2,8	2,4	56,7	35,7
	250	71,0	10,9	2,2	11,8	0,4	7,7	1,4	2,0	1,9		61,7	41,3
0,40	150	63,8	23,3	13,4	1,8	11,9	2,5				12,5	34,6	46,4
	175	67,4	21,7	10,7	5,2	7,6	6,5	0,5			9,1	38,7	48,0
	200	70,5	17,6	6,3	7,8	3,7	7,9	1,3			4,9	50,5	45,6
	225	77,6	14,4	4,5	8,5	2,3	7,4	1,5			3,3	58,1	46,7
	250	87,0	11,9	3,5	8,8	1,4	6,4	1,3			2,6	64,1	49,1
0,60	150	83,7	23,0	13,6	0,8	12,8	1,2				13,0	35,6	60,2
	175	87,1	21,2	11,5	2,8	8,9	3,7				10,1	41,8	59,9
	200	89,1	17,3	8,7	4,5	6,1	5,1			0,6	7,6	50,1	57,1
	225	92,3	15,1	7,1	5,7	4,3	5,4			0,8	5,4	56,2	56,1
	250	98,2	14,1	6,3	6,8	3,1	5,4			0,8	4,2	59,3	58,0
0,80	150	99,3	26,3	13,4	0,2	13,6	0,8				13,2	32,5	73,4
	175	99,5	23,4	13,2	0,2	12,1	0,6				12,0	38,5	70,0
	200	98,7	22,2	12,3	0,4	11,2	0,7	0,9			9,3	43,0	67,3
	225	98,9	22,2	12,2	0,4	10,4	0,5	0,7	0,5		7,4	45,7	66,3
	250	100	26,8	14,3	0,4	9,4	0,6	0,9	0,2		7,0	40,4	70,7
1,73	150	100	28,6	15,4		14,2					11,6	30,2	76,0
	175	100	26,2	14,4		12,4					12,7	34,3	72,9
	200	100	30,4	14,5		11,7					13,3	30,1	75,5
	225	100	41,3	15,6		11,4	0,8				14,6	16,3	84,3
	250	100	50,2	18,4		10,9	0,2	0,8			14,7	4,8	91,9

Tabla 3.14 Selectividad a los productos de reacción y grado de dechloración global en la HDC de TCM con el catalizador Ru/C

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	X _{TCM} (%)	Selectividad (%)									Decl. (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	MCM	DCM	
0,04	175	1,8									100	0,6
	200	1,6									100	0,5
	225	7,1									100	2,4
	250	10,0									100	3,3
0,08	175	2,3									100	0,8
	200	7,5									100	2,5
	225	16,3			5,8						94,2	6,1
	250	24,9	7,7		7,5		2,3				82,5	11,2
0,16	175	4,7									100	1,6
	200	13,1									100	4,4
	225	30,7	7,4		8,2	2,7					81,7	14,0
	250	52,8	9,4		10,2	4,0	1,1	3,6		2,1	69,6	27,9
0,24	175	11,1									100	3,7
	200	21,0									100	7,0
	225	41,5	7,5		8,1		3,2	4,2			77,0	20,2
	250	66,9	6,5		8,2		4,2	3,8	0,5	3,3	73,5	33,4
0,40	175	23,7									100	7,9
	200	36,0	3,3		10,0		2,5				84,2	15,8
	225	61,6	5,3		7,2		4,3	2,1		0,8	80,3	28,5
	250	88,5	6,4	1,2	8,6		5,6	0,9	0,7	2,9	73,7	44,2
0,80	175	37,4	2,1		6,3		1,8	1,7			88,1	15,4
	200	57,3	3,9		6,1		3,6	1,6			84,8	24,9
	225	91,6	3,9	0,5	5,7		3,9	0,7	0,6	1,8	82,9	40,4
	250	99,9	7,5	2,3	9,1	0,5	5,9		0,2	3,8	70,7	51,5
1,73	175	79,4	6,5	2,2	4,5	1,3	3,7			1,4	80,4	36,5
	200	100	6,0	2,8	5,0	1,2	4,3			2,0	78,7	46,9
	225	100	10,6	5,9	6,2	2,4	5,5			4,7	64,7	55,3
	250	100	25,2	12,8	9,4	4,9	8,2			10,5	29,0	77,2

En cuanto al efecto de la temperatura de reacción, con el catalizador de Pd, la selectividad a los productos de reacción clorados y no clorados no varió significativamente con la temperatura. Sin embargo, con Pt/C se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de reacción se favorece la formación de productos no clorados, ya que aumenta la selectividad a CH₄ y disminuyen las de MCM y DCM. Por su parte, con el catalizador de Rh,

salvo al tiempo espacial más alto, la selectividad a DCM aumentó con la temperatura, mientras que las selectividades a alcanos y a MCM disminuyeron ligeramente. Por último, con Ru/C, al aumentar la temperatura de reacción disminuyó la formación de productos clorados, aunque con este catalizador la selectividad a este tipo de productos fue siempre muy alta y solo a la temperatura mayor (250°C) resultó menor que la de los productos no clorados.

De acuerdo con estos resultados y la información obtenida a partir de la caracterización de los catalizadores, parece que la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono está favorecida por los siguientes factores:

- I. Una mayor proporción de especies en estado electro-deficiente en la fase activa.

El CH₄ fue el único producto de reacción obtenido con Pt/C, catalizador que contiene la mayor parte de la fase activa en estado metálico (Pt⁰). Por su parte, Pd/C y Rh/C, con los que se obtuvo mayor variedad de hidrocarburos, contienen la mayor parte del metal en estado electro-deficiente (Mⁿ⁺) (Tabla 3.4).

- II. Una baja dispersión de la fase activa.

Más adelante, en la Tabla 3.17 (pág. 120) se presentan los valores de dispersión de los catalizadores antes y después de 5 días de reacción. En ella podemos ver que durante la HDC de los tres CMs con Pd/C, Rh/C y Ru/C la dispersión de la fase activa disminuye, sobre todo la de Ru, que también es el que produce la mayor variedad de hidrocarburos. Por el contrario, el Pt parece que se re-dispersa durante la reacción. Esto se tratará con más detalle en el apartado 3.4.

III. Una distribución poco homogénea de las especies activas del catalizador.

Como ya se ha comentado, las partículas de Ru deben estar depositadas en el interior de los poros del catalizador, y tienden a sinterizar. Por otra parte, en la Tabla 3.4 se vio que la relación M_{XPS}/ICP es mucho mayor en Rh/C que en Pd/C y Pt/C, lo que indica que el Rh está depositado principalmente en la superficie externa del CA, mientras que el Pd y, sobre todo, el Pt están distribuidos de manera más homogénea por toda la estructura porosa del soporte.

Estabilidad

Como se ha comentado en el capítulo I de esta Tesis, uno de los principales inconvenientes de la HDC es la rápida desactivación de los catalizadores con el tiempo de operación. Para evaluar la estabilidad de nuestros catalizadores (Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C) en la HDC de los tres CMs, se realizaron experimentos de larga duración en las siguientes condiciones de operación:

- presión atmosférica
- caudal total de alimentación: $100 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$
- relación molar $\text{H}_2/\text{CM} = 100$
- concentración inicial de CM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: $1,73 \text{ kg h mol}^{-1}$
- temperatura de reacción: 250°C
- tiempo en operación: 5 días

Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 3.12, donde, de nuevo, se pueden observar diferencias importantes en función del catalizador y el CM de partida.

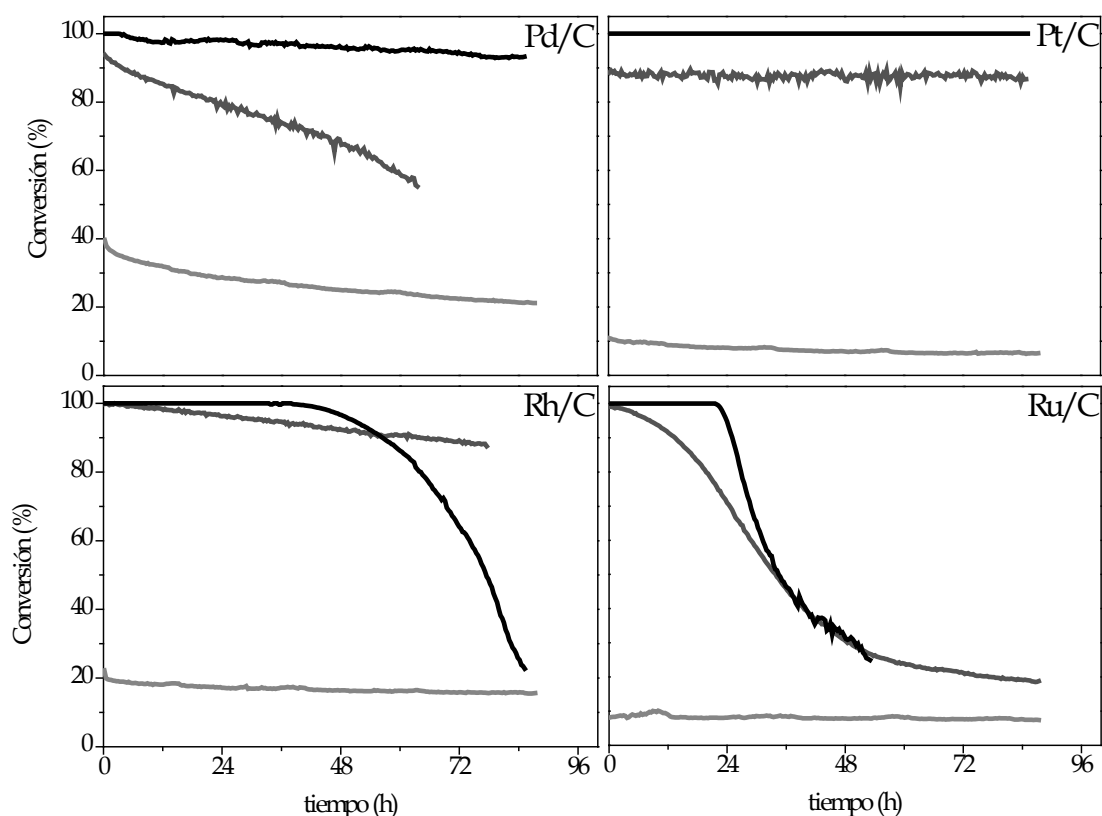


Figura 3.12 Ensayos de estabilidad de los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C en la HDC de MCM (—), DCM (---) y TCM (····)

Cabe destacar la alta estabilidad del catalizador de Pt con los tres CMs, no mostrando signos de desactivación al cabo de las 90 horas de los ensayos, mientras que el resto de catalizadores sufrieron una desactivación progresiva con el tiempo de operación.

En la HDC de DCM la estabilidad sigue el orden $Pt/C \gg Rh/C > Pd/C > Ru/C$, donde estos tres últimos catalizadores perdieron, respectivamente, un 15%, 54% y 82% de actividad en 90 horas. Por su parte, en la HDC de TCM, los catalizadores menos estables fueron Rh/C y Ru/C, que perdieron un 75% de su actividad tras 84 y 53 horas, respectivamente.

Las causas de la desactivación y las diferencias observadas se analizarán con detalle en el apartado 3.4.

3.3 ESQUEMA DE REACCIÓN

El mecanismo de la reacción puede deducirse observando cómo evoluciona la distribución de productos de reacción con el tiempo espacial. En función del catalizador y el CM se observan comportamientos diferentes.

La Figura 3.13 representa la evolución del rendimiento a los productos de reacción con el tiempo espacial en la HDC de DCM a 250°C. Con Pd/C, Pt/C y Rh/C se observa un aumento progresivo del rendimiento de todas las especies a medida que lo hace el tiempo espacial, mostrando un cierto grado de formación de todos los productos desde los tiempos espaciales más bajos. Esto indica que todos ellos son productos primarios, formándose a partir del radical clorado derivado del DCM. La misma conclusión se extrae a partir de la evolución de la selectividad (Figura 3.14), ya que con los tres catalizadores las selectividades a todos los productos de reacción resultan mayores que cero al extrapolar a tiempo espacial cero, y no varían significativamente con el tiempo espacial.

Sin embargo, con el catalizador Ru/C (Figura 3.14) puede verse cómo C₂H₆ y C₃H₈ aparecen cuando la reacción está más avanzada, al tiempo que C₂H₄ y C₃H₆ desaparecen, indicando que dichos hidrocarburos saturados son productos secundarios que se forman a partir de sus homólogos insaturados. En la Figura 3.13 esto se manifiesta en forma de máximo en el rendimiento de C₂H₆ y C₃H₈. El mismo comportamiento se observó a las demás temperaturas de reacción ensayadas (Tablas 3.7 a 3.10).

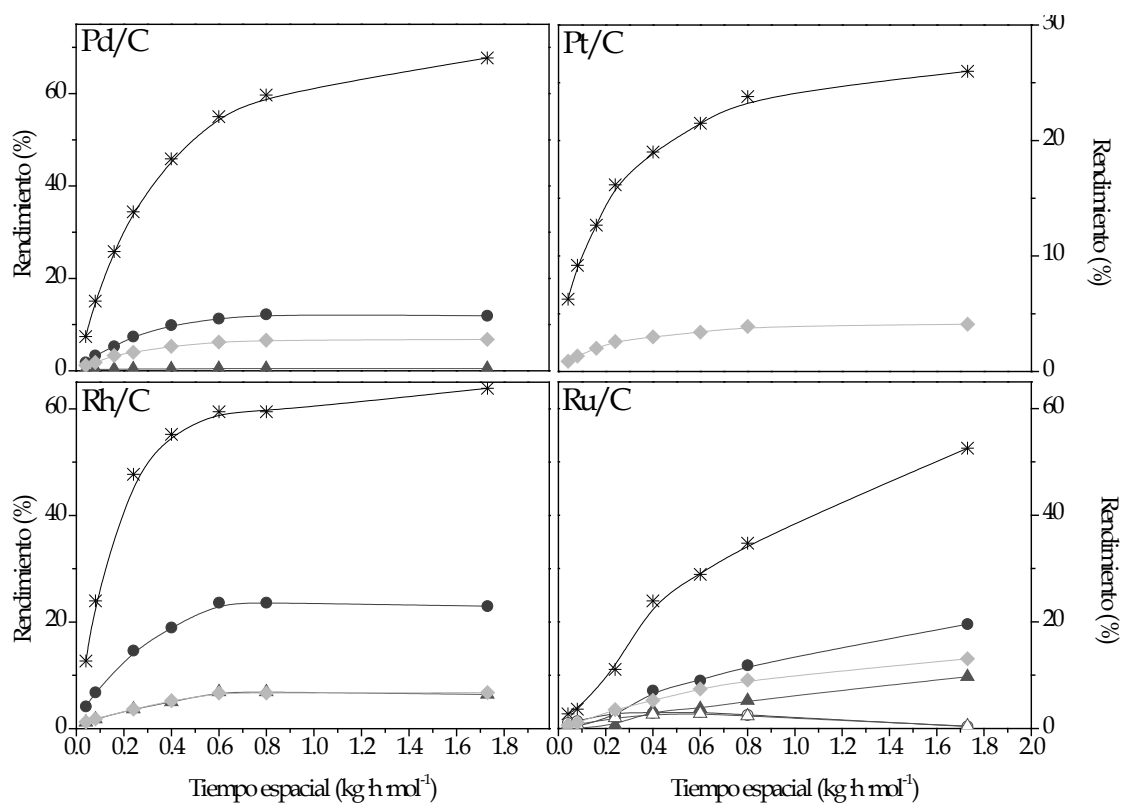


Figura 3.13 Evolución del rendimiento a los productos de reacción con τ , en la HDC de DCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C a 250°C: CH_4 (*), C_2H_6 (●), C_2H_4 (○), C_3H_8 (▲), C_3H_6 (△), MCM (◆)

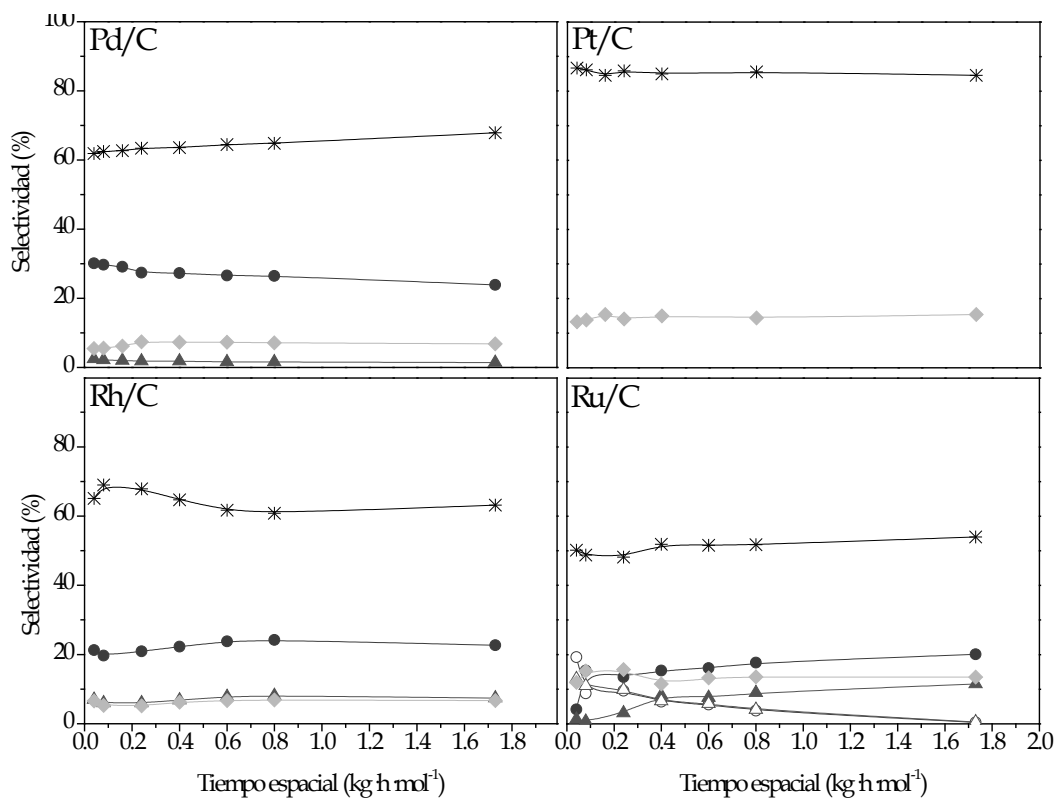
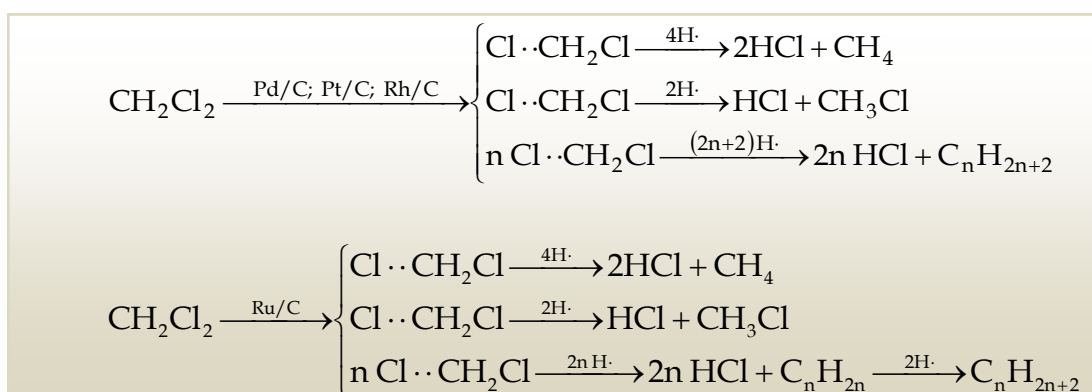


Figura 3.14 Evolución de la selectividad a los productos de reacción con τ , en la HDC de DCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C a 250°C: CH_4 (*), C_2H_6 (●), C_2H_4 (○), C_3H_8 (▲), C_3H_6 (△), MCM (◆)

Teniendo en cuenta que la reacción de HDC transcurre a través de la adsorción disociativa de ambos reactivos, CM e H₂, en la superficie del catalizador (Gómez-Sainero et al., 2002; Gómez-Sainero et al., 2004; de Pedro et al., 2006; Alvarez-Montero et al., 2010A; Omar et al., 2011), y que la formación de los hidrocarburos de más de un átomo de C se debe a la reacción entre hidrógeno y dos o más radicales organoclorados adsorbidos en centros activos vecinos (Gómez-Sainero et al., 2002; de Pedro et al., 2006; Alvarez-Montero et al., 2010B), a la vista de los resultados de rendimiento y selectividad obtenidos, se proponen los siguientes esquemas de reacción, para la HDC de DCM y con los catalizadores ensayados:



Haciendo un análisis similar para la HDC de TCM, con Pd/C y Pt/C todos los productos de reacción parecen ser primarios, pues el rendimiento de todas las especies aumenta progresivamente con el tiempo espacial (Figura 3.15) y todas ellas se forman en alguna medida desde tiempo espacial cero (Figura 3.16, Tablas 3.11 a 3.14). Sin embargo, con Rh/C y Ru/C (Figuras 3.15 y 3.16) puede apreciarse que, mientras el rendimiento a CH₄, hidrocarburos saturados y MCM sigue una evolución ascendente, el de los hidrocarburos insaturados y DCM muestra un máximo. El comportamiento de estos catalizadores es similar al mostrado por Ru/C en la HDC de DCM, detectándose la formación de hidrocarburos saturados a partir de insaturados. En la HDC de TCM con Rh/C y Ru/C, también se observa que la desaparición de DCM conlleva un aumento de la cantidad de CH₄

formada, lo que sugiere que el DCM es otro producto intermedio en esta reacción.

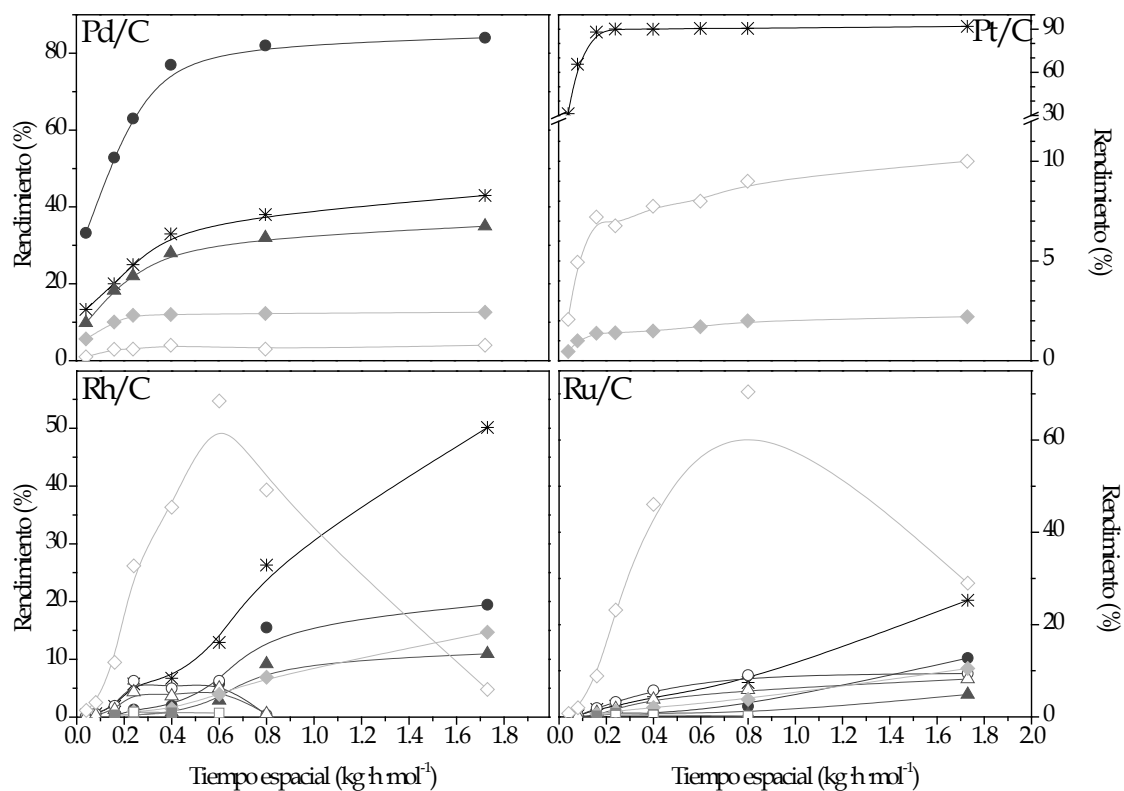


Figura 3.15 Evolución del rendimiento a los productos de reacción con τ , en la HDC de TCM con Pd/C a 175°C y Pt/C, Rh/C y Ru/C a 250°C: CH₄ (*), C₂H₆ (●), C₂H₄ (○), C₃H₈ (▲), C₃H₆ (△), C₄H₁₀ (■), C₄H₈ (□), MCM (◆) y DCM (◇)

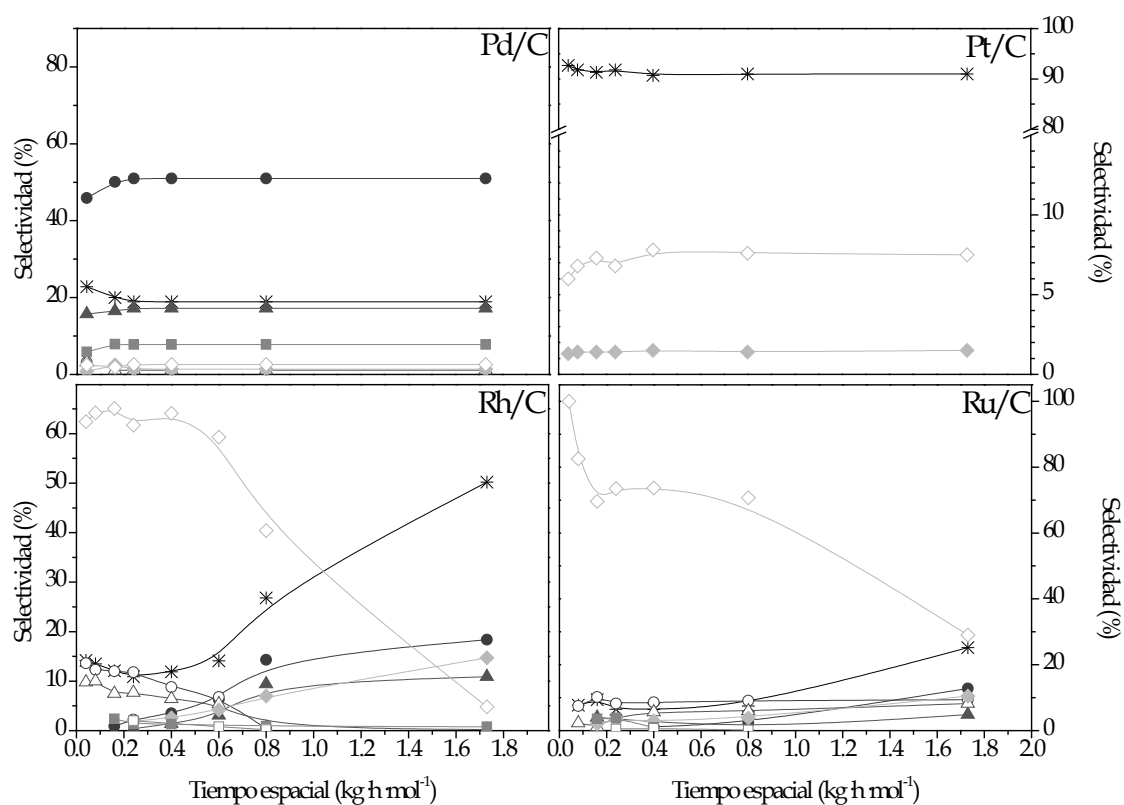
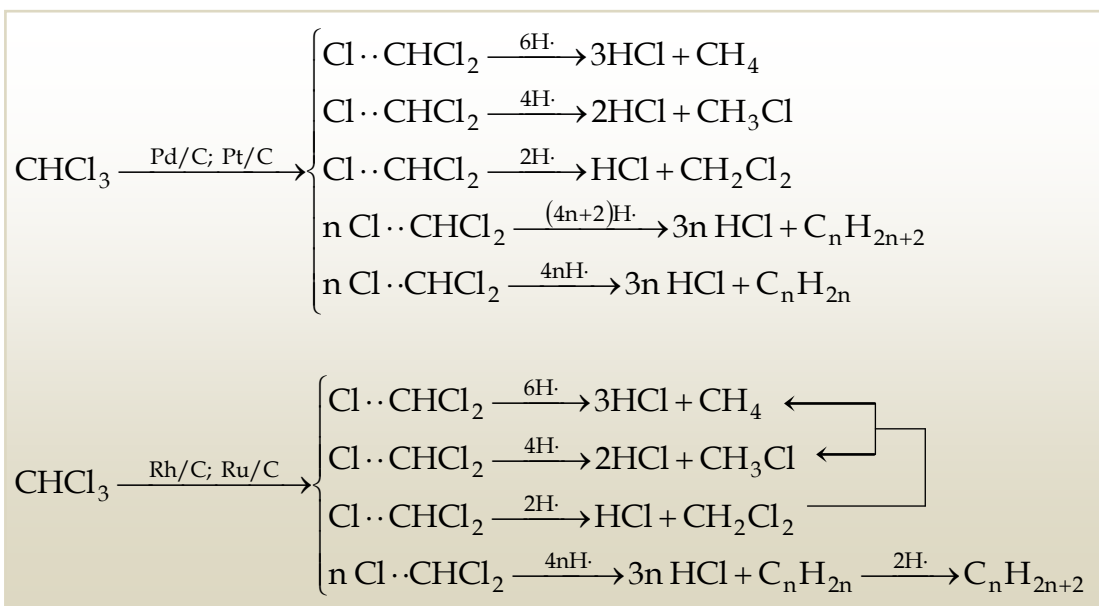


Figura 3.16 Evolución de la selectividad a los productos de reacción con τ , en la HDC de TCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C a 250°C: CH_4 (*), C_2H_6 (●), C_2H_4 (○), C_3H_8 (▲), C_3H_6 (△), C_4H_{10} (■), C_4H_8 (□), MCM (◆) y DCM (◇)

Con estos resultados, se proponen los siguientes esquemas de reacción para la HDC de TCM:



La formación de CH₄ en un solo paso indica que todos los átomos de Cl deben sustituirse por átomos de H. Como la sustitución de todos ellos de manera simultánea parece difícil, varios autores (Cortés y Seoane, 1974; Seoane y Boutry, 1980; Schoenmaker-Stolk et al., 1987; Gómez-Sainero et al., 2004) han propuesto que este intercambio tiene lugar mediante un mecanismo concertado tipo rastrillo (*rake-type*), donde los reactantes, adsorbidos en el mismo centro activo, reaccionan formando progresivamente los distintos intermedios, que permanecen adsorbidos hasta llegar al precursor *CH₄, el cual ya sí se desorbe de la superficie como un producto final estable.



3.4 DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para entender la diferente estabilidad de los catalizadores y elucidar las causas de la desactivación, con el fin de conocer las propiedades que pueden conducir a un catalizador estable, se realizaron distintos análisis de caracterización de los catalizadores antes y después de los experimentos de larga duración de la Figura 3.12.

3.4.1 CONTENIDO DE FASE ACTIVA

En la Tabla 3.15 se recogen los resultados de ICP-MS de los catalizadores frescos y tras 5 días en operación en la HDC de MCM, DCM y TCM. Como puede verse, no se observan variaciones significativas de la cantidad de metal tras el uso de los catalizadores en la reacción, por lo que la desactivación no se debe a la pérdida de metal.

Tabla 3.15 Contenido metálico de los catalizadores frescos (FR) y usados en la HDC de MCM (U_{MCM}), DCM (U_{DCM}) y TCM (U_{TCM})

Catalizador	Contenido metálico (%)
Pd/C	FR
	U_{MCM}
	U_{DCM}
	U_{TCM}
Pt/C	FR
	U_{MCM}
	U_{DCM}
	U_{TCM}
Rh/C	FR
	U_{MCM}
	U_{DCM}
	U_{TCM}
Ru/C	FR
	U_{MCM}
	U_{DCM}
	U_{TCM}

3.4.2 ESTRUCTURA POROSA

La Figura 3.17 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores usados. Comparando estas curvas con las de los catalizadores frescos, representadas en la Figura 3.1, se observa un importante descenso del volumen de N_2 adsorbido por los catalizadores Rh/C y Ru/C tras la HDC de TCM. Los valores de S_{BET} y volumen de poros de los catalizadores usados en la HDC de MCM, DCM y TCM se resumen en la Tabla 3.16, que incluye los datos de los catalizadores frescos, ya presentados en la Tabla 3.2, para facilitar la comparación.

Como se puede ver, la estructura porosa de los catalizadores permanece prácticamente inalterable, excepto en los casos antes señalados de Rh/C y Ru/C en la HDC de TCM, para los que parece haberse producido un bloqueo parcial significativo de la estructura porosa, debido a la formación de depósitos carbonosos, que explicarían la fuerte desactivación observada en dichos catalizadores.

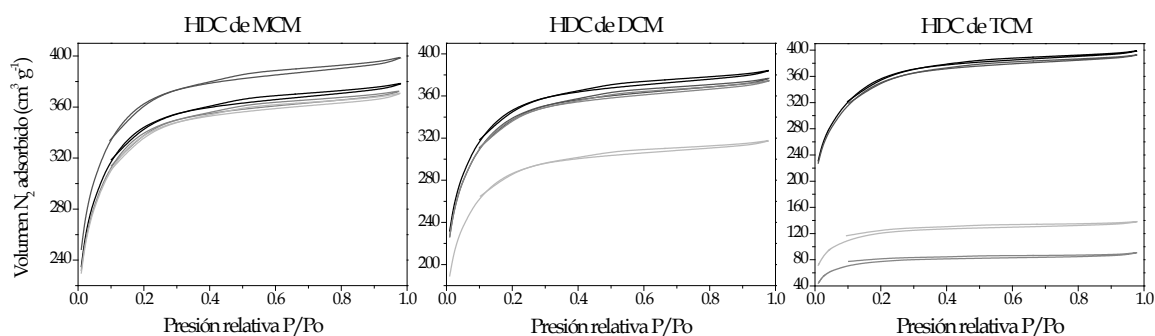


Figura 3.17 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores usados: Pd/C (—), Pt/C (—), Rh/C (—) y Ru/C (—)

Tabla 3.16 Estructura porosa de los catalizadores frescos (FR) y usados (U) en la HDC de MCM, DCM y TCM

Catalizador		S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MICROPOROS}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MESOPORO ESTRECHO}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Pd/C	FR	1100	0,52	0,019
	U _{MCM}	1113	0,52	0,017
	U _{DCM}	1141	0,54	0,019
	U _{TCM}	1192	0,54	0,021
Pt/C	FR	1136	0,53	0,019
	U _{MCM}	1193	0,55	0,018
	U _{DCM}	1123	0,52	0,019
	U _{TCM}	1167	0,53	0,021
Rh/C	FR	1110	0,53	0,019
	U _{MCM}	1123	0,51	0,017
	U _{DCM}	1098	0,52	0,019
	U _{TCM}	260	0,12	0,005
Ru/C	FR	1116	0,53	0,019
	U _{MCM}	1111	0,51	0,016
	U _{DCM}	941	0,44	0,016
	U _{TCM}	404	0,18	0,008

3.4.3 DISPERSIÓN

En la Tabla 3.17 se muestran los resultados de dispersión de la fase activa en la superficie de los catalizadores frescos reducidos y tras 5 días en operación en la HDC de MCM, DCM y TCM. En los catalizadores Pd/C, Rh/C y Ru/C la dispersión metálica disminuyó de forma significativa. Esta caída resulta más pronunciada en la HDC de DCM con Ru/C y en la HDC de

TCM con Rh/C y Ru/C, que constituyen precisamente los casos en que mayor pérdida de actividad se observó (Figura 3.12).

Por el contrario, la dispersión en el catalizador Pt/C, el único estable de los cuatro ensayados, aumentó en la HDC de DCM y TCM. Esta re-dispersión del Pt puede deberse a la presencia de HCl(g), que promueve la formación, volatilización y re-deposición de cloruros de platino inestables, que a su vez pueden volver a reducirse debido a la alta proporción de H₂ empleada (Ordóñez et al., 2001A; Mori et al., 2004A).

Tabla 3.17 Dispersión metálica de los catalizadores reducidos y usados durante 5 días en la HDC

Catalizador		Dispersión (%)	Catalizador		Dispersión (%)
Pd/C	reducido	26	Rh/C	reducido	32
	usado MCM	20		usado MCM	25
	usado DCM	11		usado DCM	21
	usado TCM	12		usado TCM	2
Pt/C	reducido	24	Ru/C	reducido	20
	usado MCM	22		usado MCM	11
	usado DCM	32		usado DCM	2
	usado TCM	34		usado TCM	3

Parece lógico, por tanto, relacionar la pérdida de actividad de los catalizadores con la pérdida de fase activa accesible en los mismos que, en el caso de la HDC de TCM con Rh/C y Ru/C, puede deberse, además, al bloqueo de la estructura porosa por deposición de especies carbonosas (Tabla 3.16) (Juszczyk et al., 1998; Malinowski et al., 1998; Legawiec-Jarzyna et al., 2004C).

3.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La disminución de fase activa accesible podría también deberse a sinterización. Para estudiar este punto, se realizaron análisis de los catalizadores usados mediante DRXP. La región 32-51° de los difractogramas se muestra en la Figura 3.18. Se han incluido los perfiles de los catalizadores reducidos, ya representados en la Figura 3.3 para facilitar la comparación.

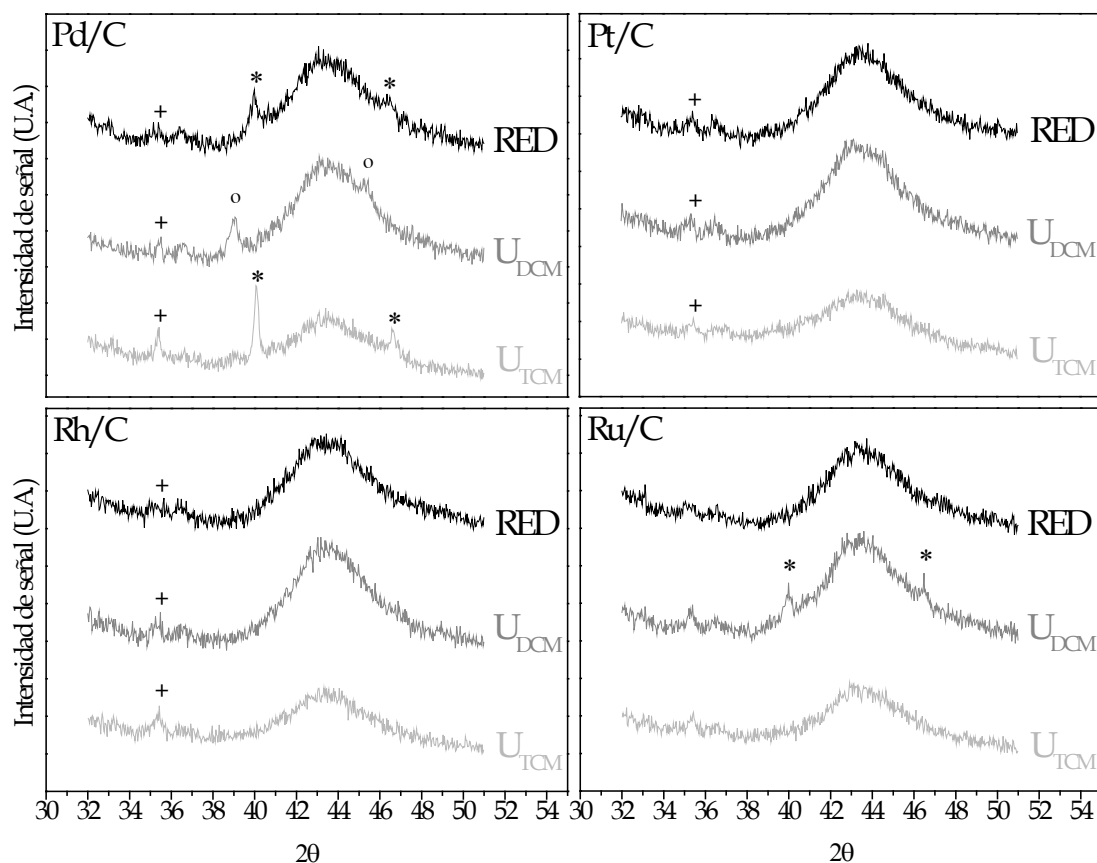


Figura 3.18 Ampliación de la zona 32-51° de los difractogramas de los catalizadores reducidos (RED) y usados (U) durante 5 días en la HDC de DCM y TCM

En los catalizadores Pt/C y Rh/C no se aprecia ningún pico asociado a Pt o Rh. En el catalizador Ru/C tras la HDC de DCM se pueden ver claramente dos picos a 40° y 46,4° (*), correspondientes a Ru, que no aparecían en el catalizador reducido, indicando que las partículas de Ru han aumentado de tamaño durante la reacción, acorde con la fuerte caída de dispersión, del 20% al 2%, observada tras la reacción. En el difractograma del catalizador de Pd usado en la HDC de TCM también se aprecian indicios de sinterización del metal, pues los picos asociados a Pd, a 40,1° y 46,7° (*), aparecen con mayor intensidad que en el catalizador reducido de partida. Sin embargo, en este mismo catalizador usado en la HDC de DCM, la intensidad de dichos picos no se ha modificado prácticamente, pero aparecen desplazados hacia menores ángulos de difracción, a 39° y 45,4° (o), indicando la formación de otra fase que algunos autores han identificado como soluciones sólidas de carburos de paladio, PdC_x (van de Sandt et al., 1997;

Malinowski et al., 1998; Ordoñez et al., 2001A; Ha et al., 2012). Estos autores estudiaron la HDC de C_2Cl_4 , CCl_2F_2 y $CHClF_2$ con catalizadores basados en paladio, y atribuyeron la formación de esta nueva fase de PdC_x a la deposición de una capa carbonosa en la superficie del catalizador, con la subsiguiente difusión e inclusión de algunos de los átomos de C en la red metálica. Esto produce una expansión de la misma, dando como resultado el desplazamiento del pico hacia un menor ángulo de difracción. Por su parte, Ziemecki et al. (1985A; 1985B) postularon que esa fase PdC_x podría formarse por la interacción del paladio con distintas moléculas orgánicas, tras estudiar la adsorción de etileno y acetileno en *palladium black* a 150-250°C.

Todo esto podría explicar la importante disminución de la dispersión observada en este catalizador y la fuerte pérdida de actividad detectada durante la HDC de DCM en comparación con los catalizadores de Pt y Rh (Figura 3.12). En cuanto a la mayor desactivación del catalizador Pd/C en la HDC de DCM respecto a la de TCM, la interacción de los centros activos de Pd/C es distinta con uno y otro compuesto, siendo modificados de diferente manera, como se verá más adelante.

Por último, los picos que aparecen en torno a 35,4° corresponden a los cloruros metálicos (+). En los catalizadores Pd/C y Rh/C usados, estos picos son mayores que en los reducidos de partida, sobre todo tras la HDC de TCM. Cabría esperar una disminución de estos picos con el uso de los catalizadores, dado el ambiente fuertemente reductor de la reacción, por lo que su subsistencia parece indicar una alta estabilidad de estos cloruros.

3.4.5 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Las Figuras 3.19 a 3.21 muestran los espectros XPS de los catalizadores Pd/C, Pt/C y Rh/C, tras su uso en la HDC de MCM, DCM y TCM. De nuevo se han incluido los espectros ya presentados (Figura 3.2) de los catalizadores reducidos, para facilitar la comparación. La composición

atómica superficial, tanto de las especies metálicas, como de los cloruros, se resume en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18 Composición superficial de los catalizadores reducidos (RED) y usados (U) 5 días en la HDC de MCM, DCM y TCM

Catalizador		M _{XPS} (%)	M ⁰ (%)	M ⁿ⁺ (%)	PdC _x (%)	M _{XPS/ICP}	Cl _{XPS} (%)	Cl _{INORG} (%)	Cl _{ORG} (%)
Pd/C	RED	0,32	52,9	47,1	-	3,30	0,11	46,7	53,3
	U _{MCM}	1,35	59,1	40,9	-	12,59	0,25	65,4	34,6
	U _{DCM}	0,25	39,1	24,5	36,4	2,61	0,13	29,2	70,8
	U _{TCM}	0,95	65,7	34,3	-	9,05	1,36	16,0	84,0
Pt/C	RED	0,07	74,5	25,5		1,34	0,13	17,0	83,0
	U _{MCM}	0,03	78,6	21,4		0,58	0,11	30,2	69,8
	U _{DCM}	0,04	68,9	31,1		0,78	0,14	18,5	81,5
	U _{TCM}	0,05	76,2	23,8		0,98	1,44	8,5	91,5
Rh/C	RED	1,72	35,9	64,1		18,42	0,38	54,9	45,1
	U _{MCM}	2,46	34,8	65,2		27,02	0,59	27,9	72,1
	U _{DCM}	2,19	44,8	55,2		23,45	0,51	48,5	51,5
	U _{TCM}	1,80	75,1	24,9		18,81	5,38	4,7	95,3
Ru/C	RED						0,23	18,7	81,3
	U _{MCM}						0,20	40,9	59,1
	U _{DCM}						0,23	7,2	92,8
	U _{TCM}						3,37	1,2	98,8

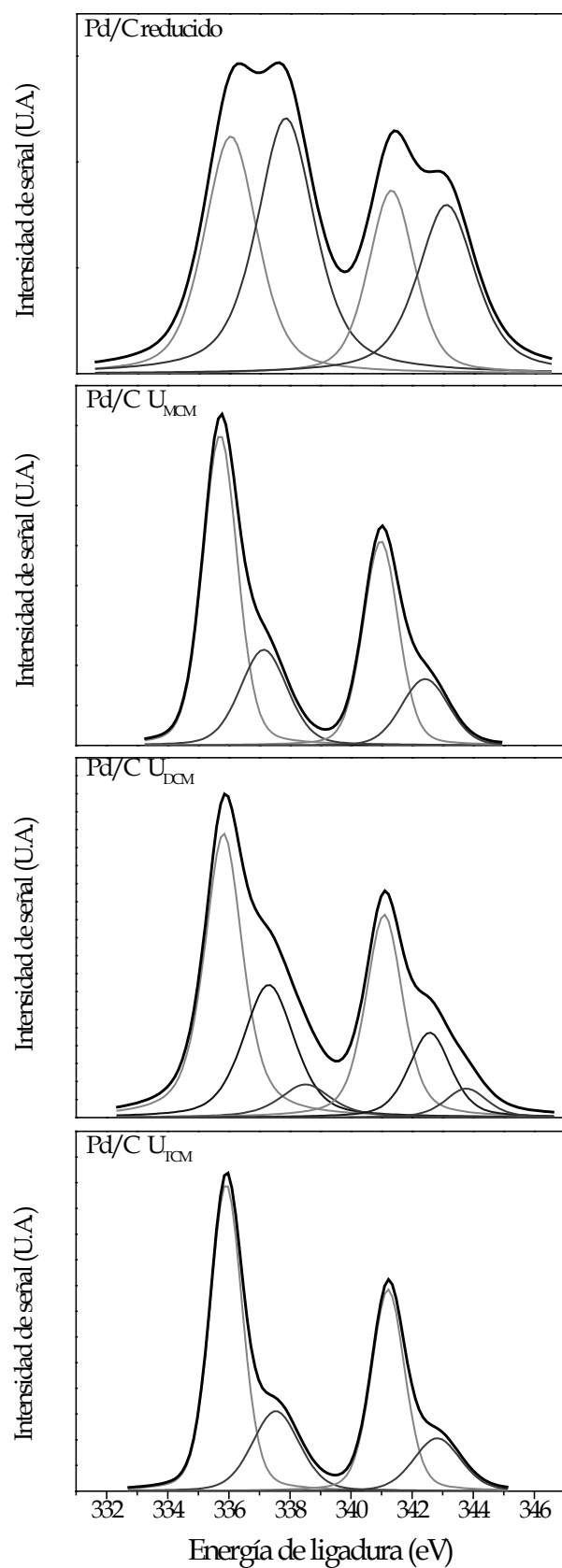


Figura 3.19 Espectros XPS del catalizador Pd/C reducido y usado en la HDC de MCM, DCM y TCM: Pd⁰ (—), Pdⁿ⁺ (—), Pd-C (—)

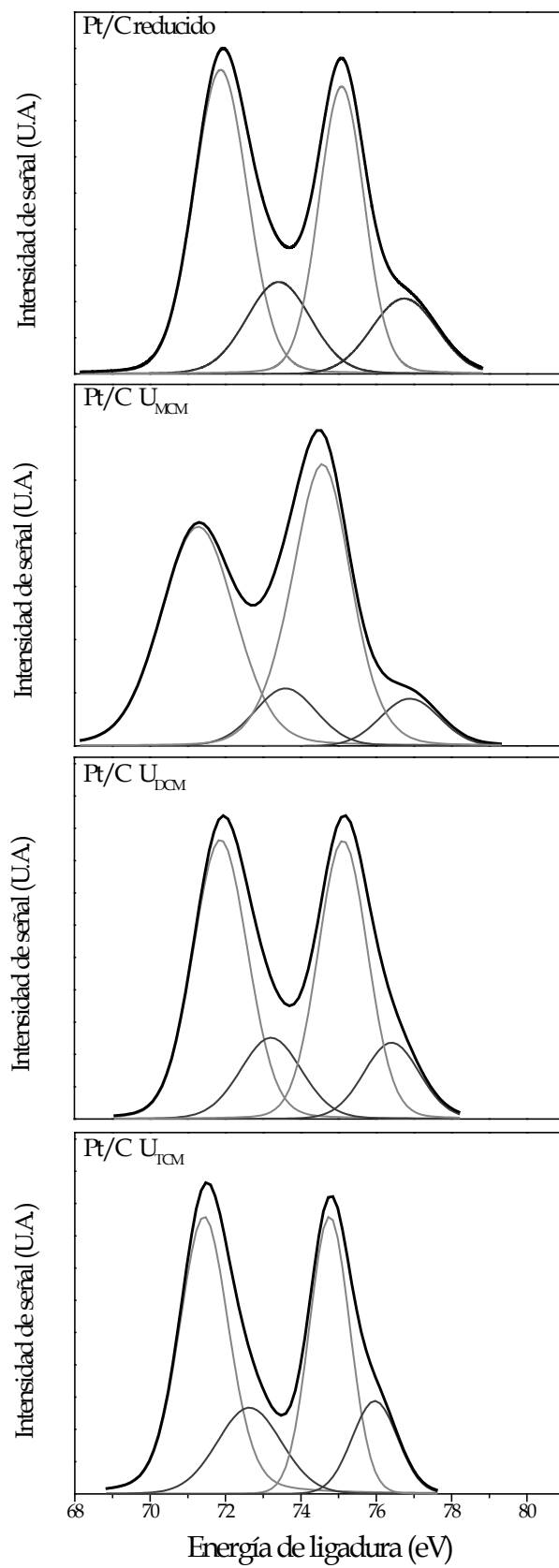


Figura 3.20 Espectros XPS del catalizador Pt/C reducido y usado en la HDC de MCM, DCM y TCM: Pt^0 (—), Pt^{n+} (---)

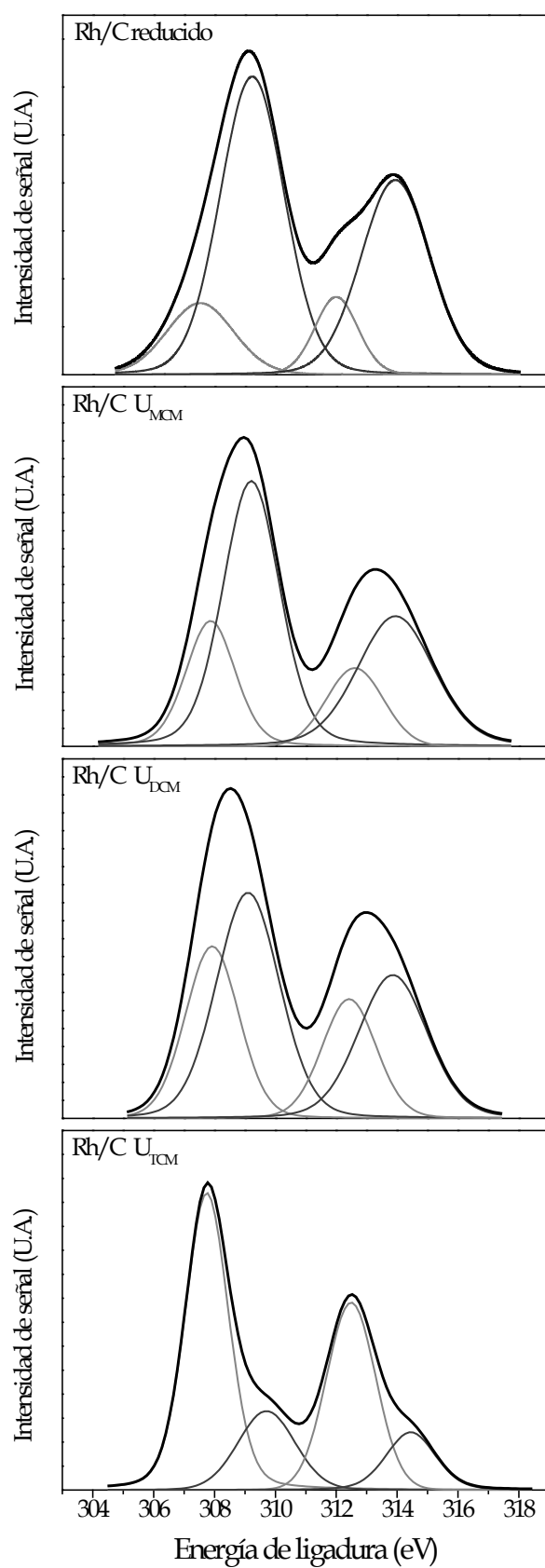


Figura 3.21 Espectros XPS del catalizador Rh/C reducido y usado en la HDC de MCM, DCM y TCM: Rh^0 (—), Rh^{n+} (---)

La concentración de Pd atómico en la superficie del catalizador aumentó tras su uso en la HDC de MCM y TCM, indicando una migración de especies de Pd hacia la superficie externa del catalizador. Sin embargo, en la HDC de DCM, no se observa variación significativa.

En las muestras de catalizador Pd/C usado en la HDC de los tres CMs (Figura 3.19), se siguen apreciando las dos bandas asociadas con las especies Pd^0 y Pd^{n+} que se observaban en las muestras de catalizador fresco y reducido (Figura 3.2). Tras la HDC de DCM aparece una tercera banda alrededor de 337 eV, indicando la formación de otra fase, que puede atribuirse a carburos de paladio PdC_x (base de datos NIST), confirmando lo observado por DRXP.

Por otra parte, la cantidad de Pd^{n+} disminuyó de forma significativa con el uso del catalizador de Pd en las tres reacciones (Tabla 3.18). Como se comentó al principio de este Capítulo, en la reacción de HDC, el CM se quimisorbe sobre la especie M^{n+} . Además, esta especie es la principal implicada en la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono. Por tanto, la caída de la proporción de Pd^{n+} en superficie podría ser consecuencia de la deposición de reactantes y/o productos en los centros activos del catalizador, ya que en ningún caso se observó una disminución de la cantidad de los cloruros metálicos tras la reacción, como se vio en los difractogramas de la Figura 3.18. Alvarez-Montero (2012) observó, mediante ensayos de pirolisis súbita y desorción a temperatura programada, la presencia de DCM en un catalizador de Pd/CA usado en la HDC de dicha especie, y la presencia de MCM, DCM, TCM y una gran diversidad de hidrocarburos en el mismo catalizador usado en la HDC de TCM. Por su parte, Omar et al. (2011) analizaron la HDC de DCM con catalizadores de Pd, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) y encontraron que la quimisorción no disociativa de DCM sobre *clusters* de Pd_6^{2+} está favorecida energéticamente respecto a la adsorción física de DCM sobre *clusters* Pd_6^0 , lo que explicaría la desactivación de los catalizadores de Pd por

envenenamiento selectivo de los centros activos electro-deficientes (Pd^{n+}) por especies organocloradas. En dicho trabajo, se probó, además, que la quimisorción no disociativa de CMs en los centros activos de Pd^{n+} está termodinámicamente favorecida en el orden $\text{DCM} > \text{MCM} > \text{TCM}$, coincidiendo con la tendencia a la desactivación de este catalizador observada en la Figura 3.12.

Como se ha comentado anteriormente, la mayor desactivación del catalizador Pd/C tras su uso en la HDC de DCM se puede atribuir a la formación de la nueva fase PdC_x , mediante la incorporación de átomos de carbono en la red del Pd, provenientes del DCM quimisorbido, con la consiguiente disminución de la proporción de Pd^0 , inhibiendo así la quimisorción disociativa de H_2 .

Por su parte, el análisis de la región 2p del Cl en los espectros XPS de todos los catalizadores mostró tres especies cloradas diferentes, una asociada a Cl inorgánico, a 198 eV, y dos asociadas a Cl orgánico, es decir, a especies organocloradas, a 200 y 202 eV (Tabla 3.18).

El catalizador Pd/C mostró un aumento considerable de la concentración superficial de Cl orgánico tras su uso en la HDC de TCM, y mucho menor, casi despreciable, en la de DCM. En la HDC de MCM, sin embargo, se observó el comportamiento opuesto, aumentando la proporción de cloruro inorgánico. Por tanto, la cantidad de Cl orgánico en el catalizador aumentó con el número de átomos de Cl del CM de partida.

Al igual que en el catalizador de Pd, la proporción de metal en la superficie del catalizador aumentó en Rh/C tras su uso en la HDC, sobre todo en la de MCM y DCM, indicando una migración de especies de Rh a la superficie. Como se vio al principio de este capítulo, el catalizador Rh/C fresco presenta un espectro XPS similar a Pd/C, encontrándose casi todo el metal en la forma electro-deficiente. La cantidad de dicha especie M^{n+} disminuye en ambos catalizadores con la reducción. Como se puede apreciar

en la Tabla 3.18, en el catalizador Rh/C, la proporción de Rh^{n+} decae en la HDC de DCM y TCM, indicando que también podrían estar depositándose reactantes y/o productos de reacción en los centros activos de este catalizador, con el consiguiente envenenamiento. El aumento en la proporción de Cl orgánico apoya esta hipótesis, aunque, como se ha visto en los análisis de DRXP (Figura 3.18) y se verá más adelante por EDX (Figura 3.26), también puede deberse al precursor, $RhCl_3$.

En la HDC de TCM con Rh/C también se observa una disminución importante del área superficial (Tabla 3.16), por lo que en este caso parece que la desactivación del catalizador no solo se produce por la quimisorción de compuestos clorados, sino por la formación de depósitos carbonosos que bloquean su estructura porosa. La mayor variedad de hidrocarburos formada con este catalizador en la HDC de TCM apoya esta hipótesis.

Por su parte, el catalizador Pt/C mostró un comportamiento opuesto a los dos anteriores, siendo la proporción de Pt^{n+} siempre menor que la de Pt^0 , incluso en el catalizador fresco (Tabla 3.18). En este catalizador, la proporción de especie M^0 es claramente superior a la observada en los otros.

Comparando los catalizadores Pd/C, Pt/C y Rh/C entre sí y la distribución de especies metálicas que presentan, puede concluirse que la especie M^{n+} es la más activa, pero que un aumento de la proporción de metal en estado cero-valente se traduce en una mayor estabilidad.

Del catalizador Ru/C solo se pudo analizar la proporción de Cl, y como puede observarse, la proporción de Cl orgánico es siempre mayor que la de inorgánico, aproximándose al 100% tras su uso en la HDC de DCM y TCM, por lo que también podrían estar envenenándose los centros activos por especies organocloradas.

3.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La Figura 3.22 muestra micrografías SEM del catalizador Pd/C usado en la HDC de DCM, formadas a partir de electrones secundarios (arriba) y retro-dispersados (abajo). En ellas se observa la nueva fase PdC_x detectada mediante DRXP y XPS, cubriendo buena parte de la superficie. Dicha fase puede verse también por HRTEM (Figura 3.23 A y B), pudiéndose observar partículas grandes, sin una forma definida, compuestas principalmente por C y Pd, si bien con esta técnica también se observan partículas de Pd de menor tamaño (Figura 3.23 C y D), al igual que en el catalizador fresco, confirmando la heterogeneidad de tamaño de partículas sugerida por los resultados de dispersión y DRXP. Los análisis EDX realizados en las partículas A y B no mostraron picos importantes de Cl, lo que indica que debe tratarse esencialmente de un carburo de Pd (PdC_x), acorde con los resultados de DRXP y XPS.

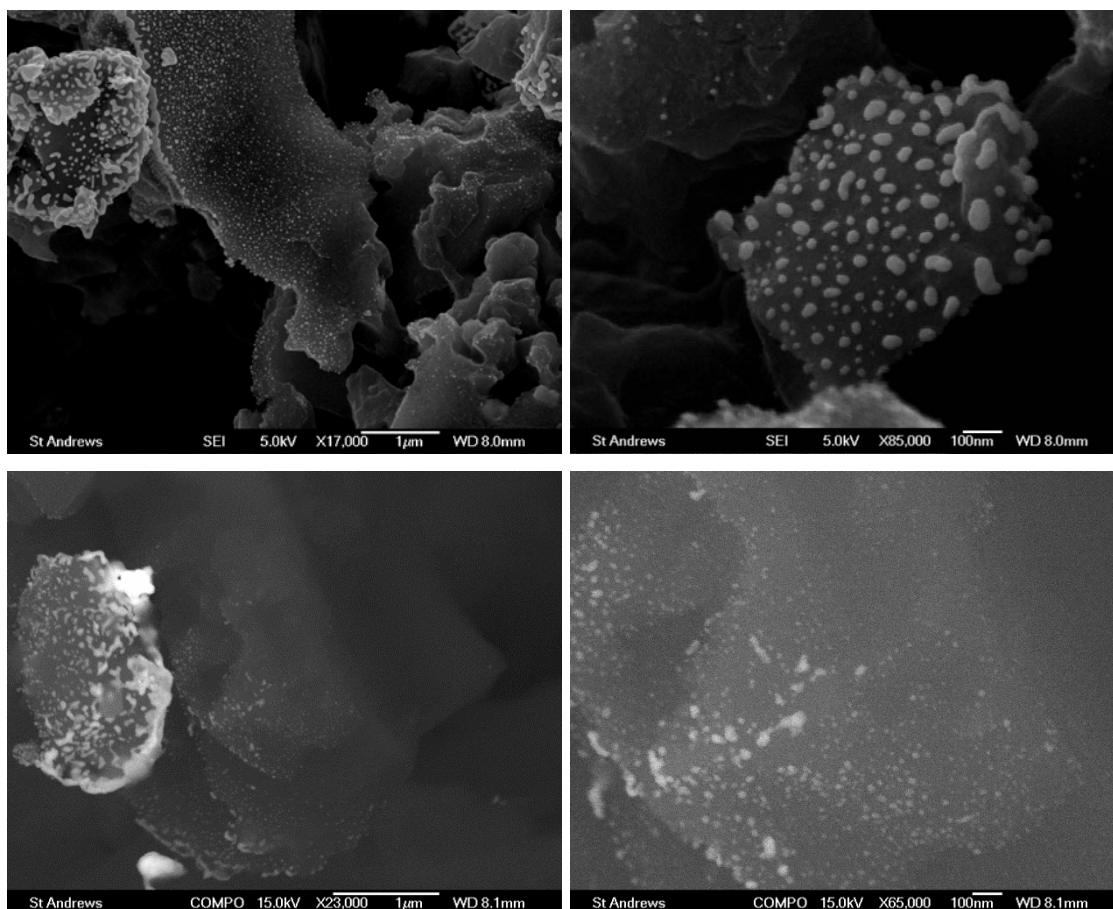


Figura 3.22 Micrografías SEM del catalizador Pd/C usado en la reacción de HDC de DCM

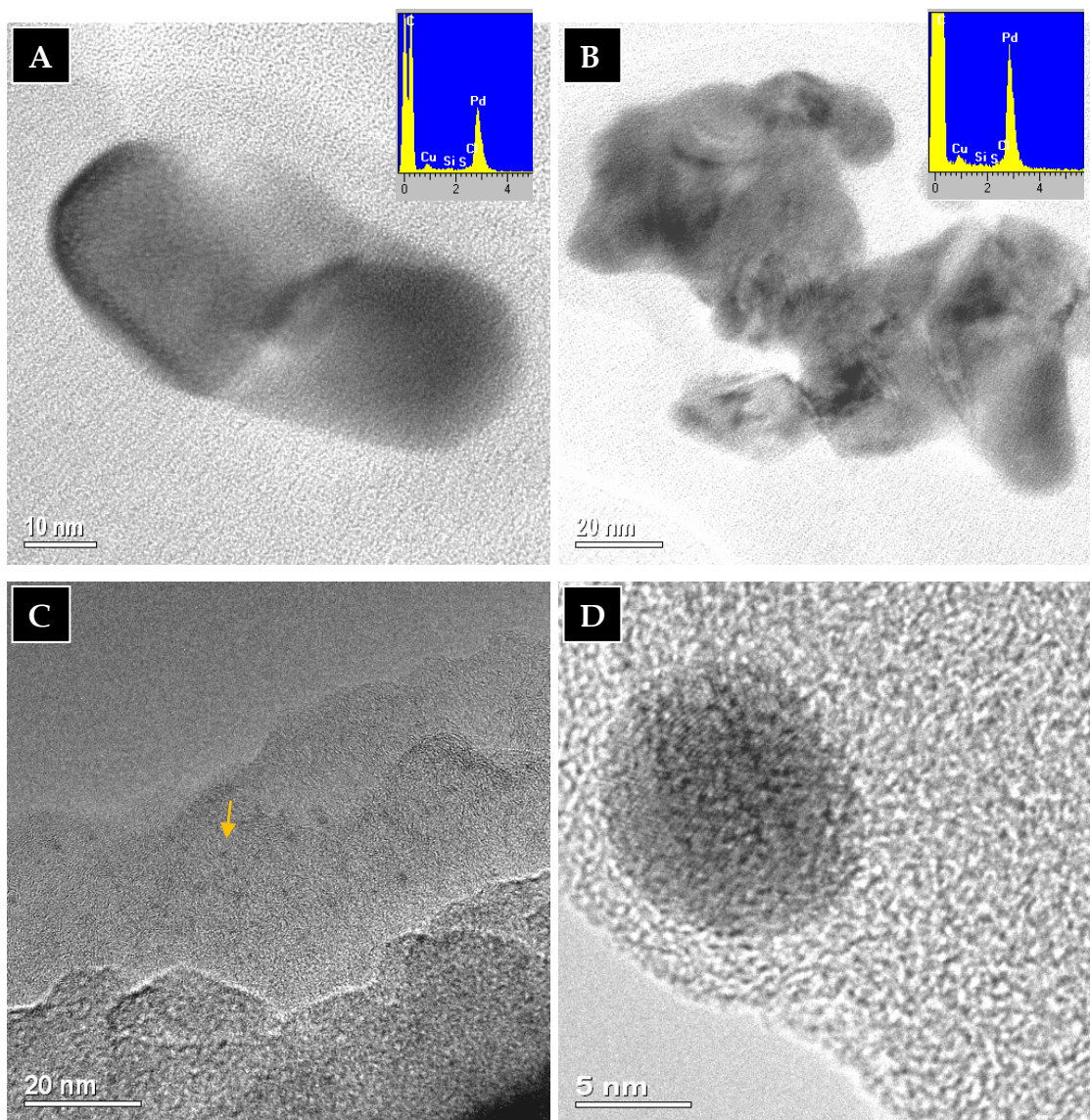


Figura 3.23 Micrografías HRTEM y análisis EDX del catalizador Pd/C usado en la reacción de HDC de DCM

En cuanto al catalizador de Pt, la Figura 3.24 muestra las partículas metálicas tras su uso en la HDC de DCM (Alvarez-Montero et al., 2011). Estas partículas tienen una morfología más esférica que antes de la reacción (Figura 3.6), y parecen significativamente menores, lo que apoya la re-dispersión observada en el catalizador mediante quimisorción de CO (Tabla 3.17). Alvarez-Montero et al. (2011) determinaron un tamaño medio de 3,6 nm para las partículas de Pt en el catalizador usado.

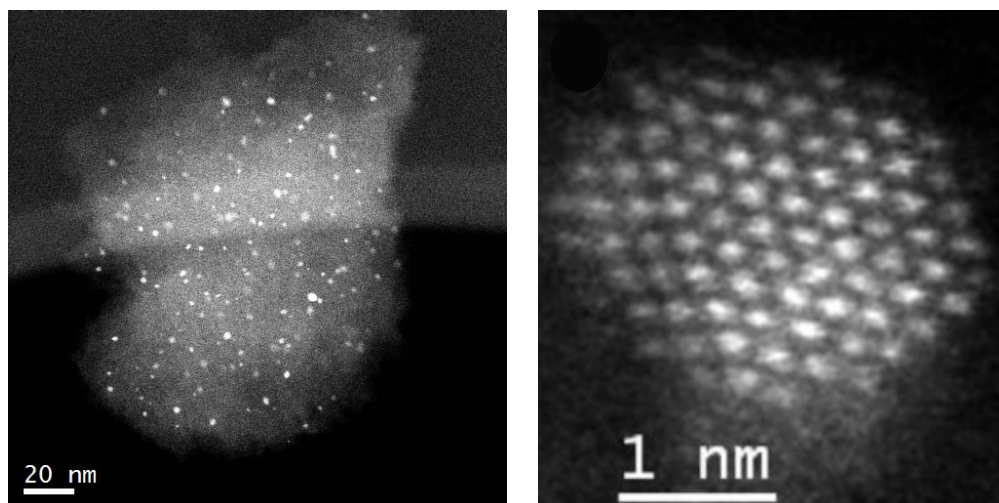


Figura 3.24 Micrografías STEM-HAADF del catalizador Pt/C usado en la HDC de DCM (Alvarez-Montero et al., 2011)

Parece que la re-dispersión de Pt durante la reacción lleva a la formación de partículas metálicas más pequeñas y homogéneamente distribuidas por toda la estructura porosa del soporte, que contribuyen a la alta estabilidad de Pt/C. A lo largo de este apartado ya se ha visto la resistencia de este catalizador a la formación de coque, la sinterización metálica y el envenenamiento por HCl y compuestos organoclorados. Parece que estas partículas pequeñas y bien distribuidas inhiben la formación y estabilización de (cloro)hidrocarburos de más de un átomo de carbono en los centros activos del catalizador, contribuyendo a su estabilidad. Por otra parte, estas partículas re-dispersas contribuyen al aumento de la concentración de H_2 en las inmediaciones de los centros activos y al *spillover* del mismo en la superficie catalítica, favoreciendo la reacción.

Las Figuras 3.25 y 3.26 muestran imágenes del catalizador Rh/C usado en la HDC de TCM, formadas mediante SEM y HRTEM, respectivamente. Como indicaron los resultados de XPS, las partículas de Rh se encuentran predominantemente en la superficie externa del catalizador, razón por la que resulta posible observar un gran número de partículas metálicas mediante SEM en la Figura 3.25. El análisis EDX de las partículas metálicas revela una cantidad importante de Cl en las mismas (Figura 3.26),

lo que concuerda con los resultados de DRXP y XPS, que mostraban la presencia de RhCl_3 en el catalizador.

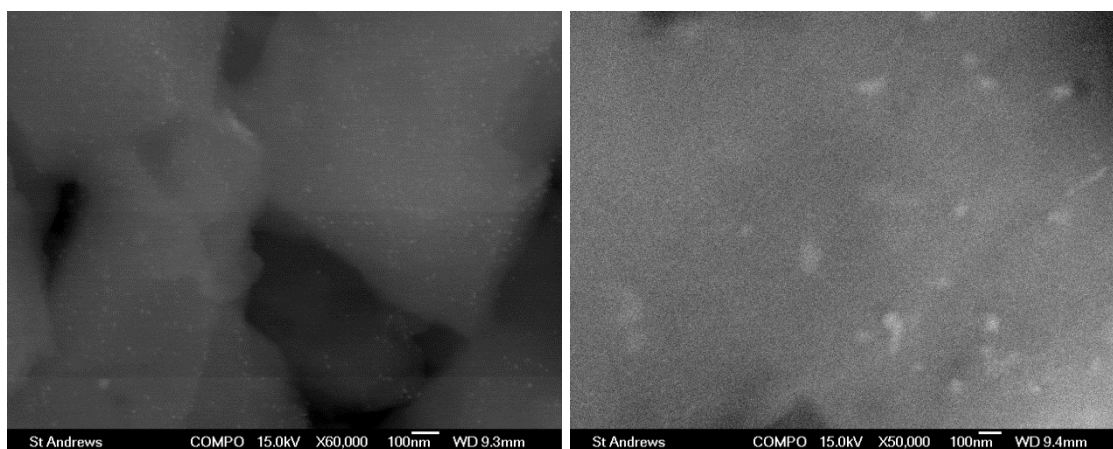


Figura 3.25 Micrografías SEM del catalizador Rh/C usado en la reacción de HDC de TCM

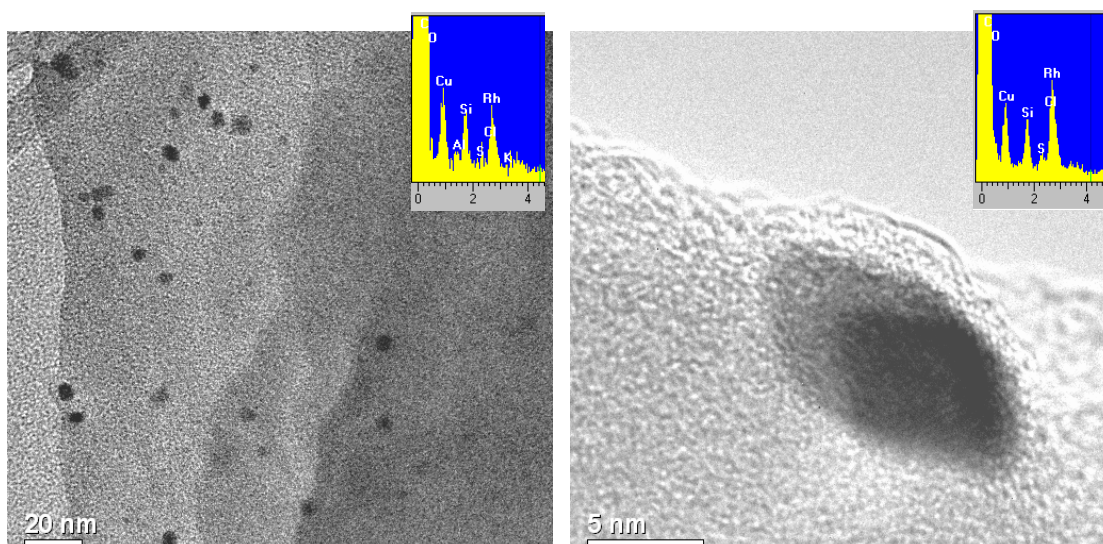


Figura 3.26 Micrografías HRTEM y análisis EDX del catalizador Rh/C usado en la HDC de TCM

En cuanto a Ru/C, las partículas metálicas en el catalizador usado siguen estando en el interior de la estructura porosa del soporte, por lo que no es posible verlas mediante SEM. Tampoco se han podido conseguir buenas imágenes de las partículas de Ru por HRTEM, pero el análisis EDX de algunas de las imágenes obtenidas reveló la presencia de Cl en cantidades muy elevadas (Figura 3.27), lo que apoya la hipótesis de que los centros

activos en este catalizador podrían estar envenenándose por especies organocloradas, como apuntaban los resultados de XPS.

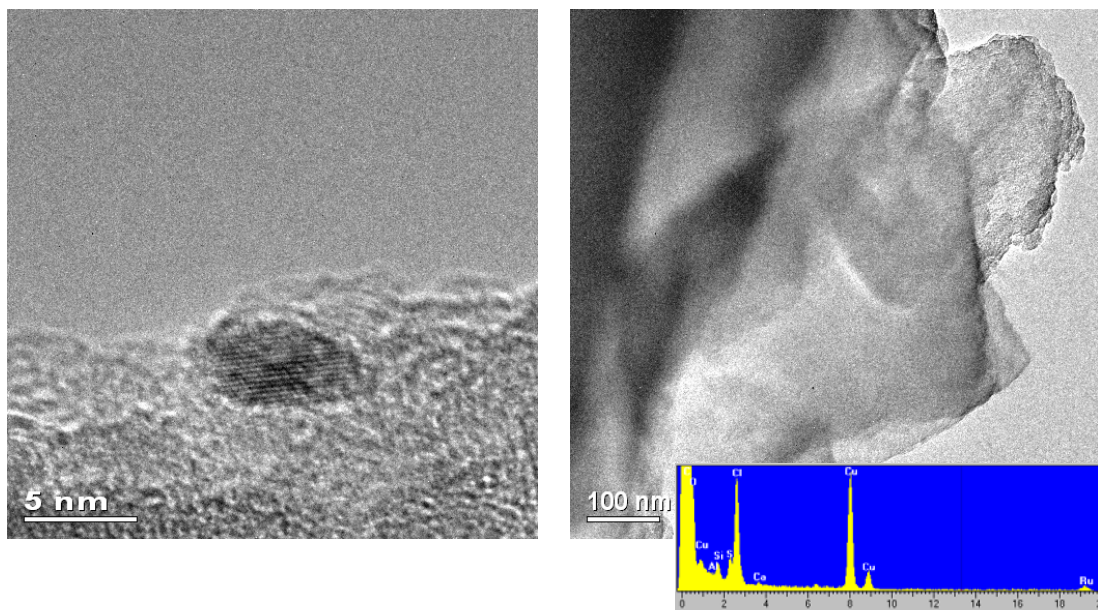


Figura 3.27 Micrografías HRTEM y análisis EDX del catalizador Ru/C usado en la HDC de TCM

3.4.7 TERMOGRAVIMETRÍA

En las Figuras 3.28-3.31 se presentan los termogramas (TGA) tanto de los catalizadores de partida reducidos, como de los usados en la HDC de DCM y TCM, en atmósfera inerte (N_2) y oxidante (Aire). Se han incluido los valores de pérdida de masa (Δm) a $850^\circ C$ para su comparación.

En los ensayos realizados con aire se observan pérdidas de masa importantes a temperaturas superiores a $400^\circ C$, que se corresponden con la combustión del propio carbón. Al finalizar cada ensayo se observó una pequeña cantidad remanente, debida a las cenizas de cada catalizador, en torno al 6% en cada caso.

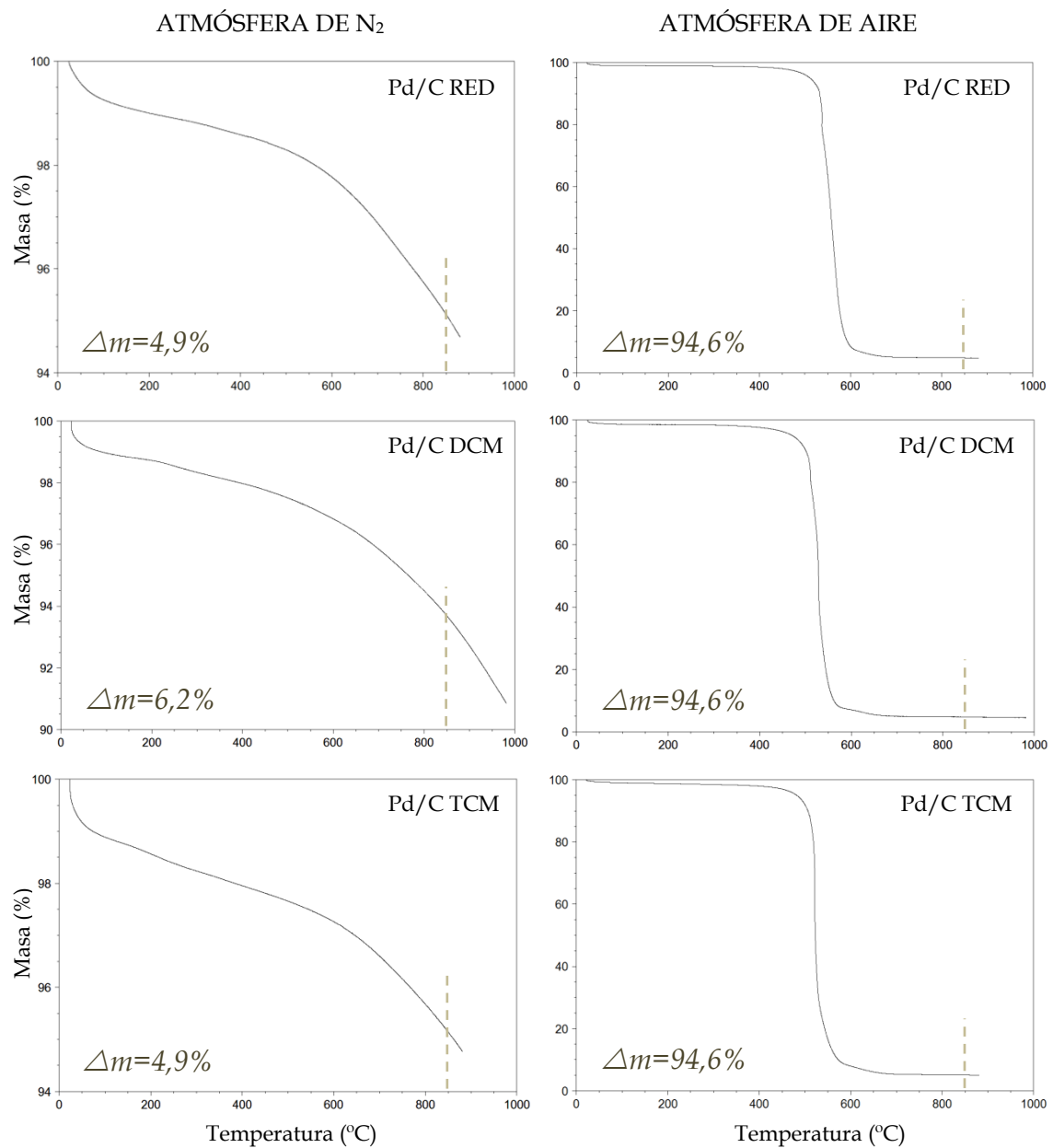


Figura 3.28 TGA del catalizador Pd/C reducido (RED) y usado (DCM y TCM), en atmósfera de N_2 (izquierda) y de Aire (derecha)

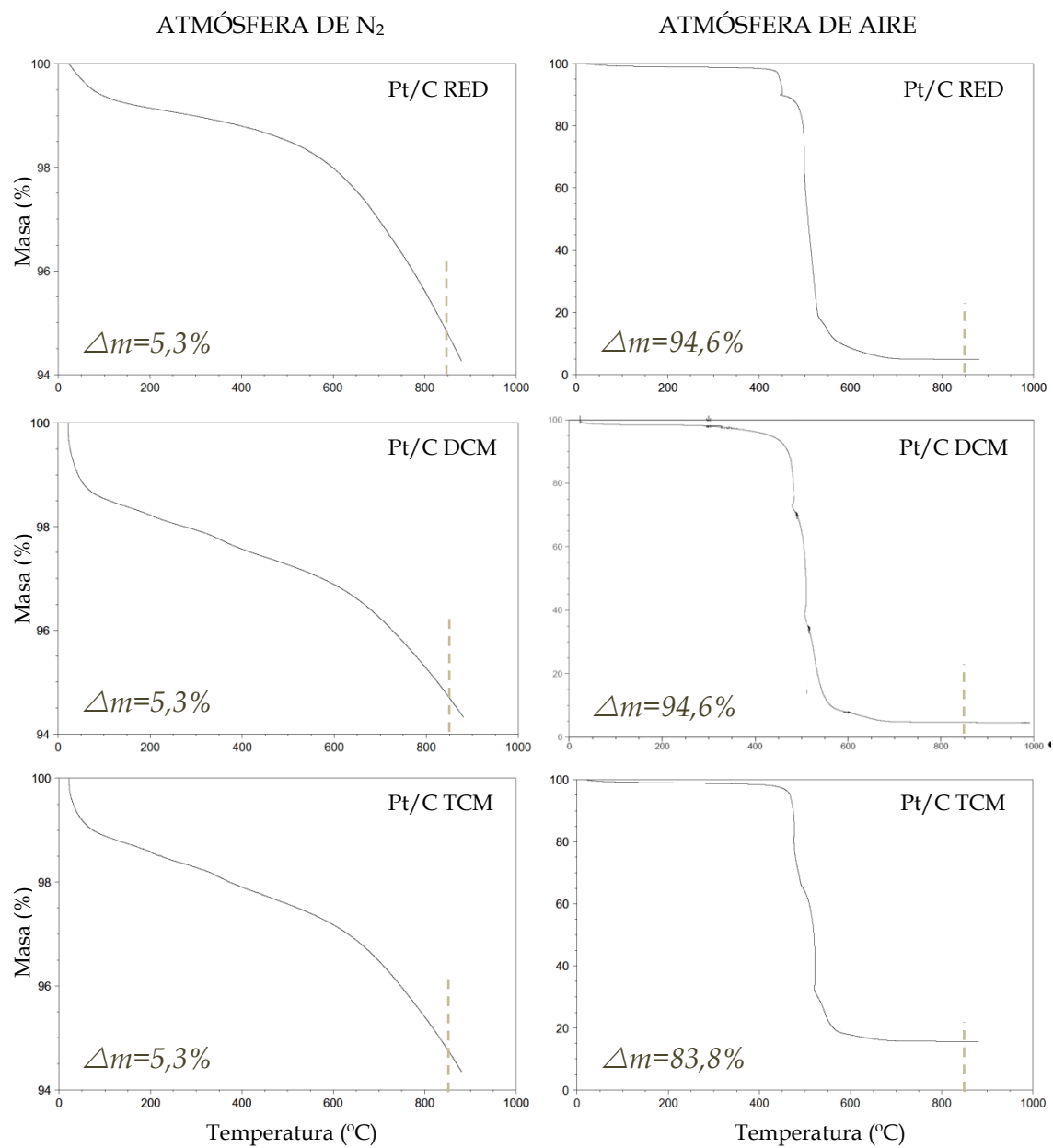


Figura 3.29 TGA del catalizador Pt/C reducido (RED) y usado (DCM y TCM), en atmósfera de N_2 (izquierda) y de Aire (derecha)

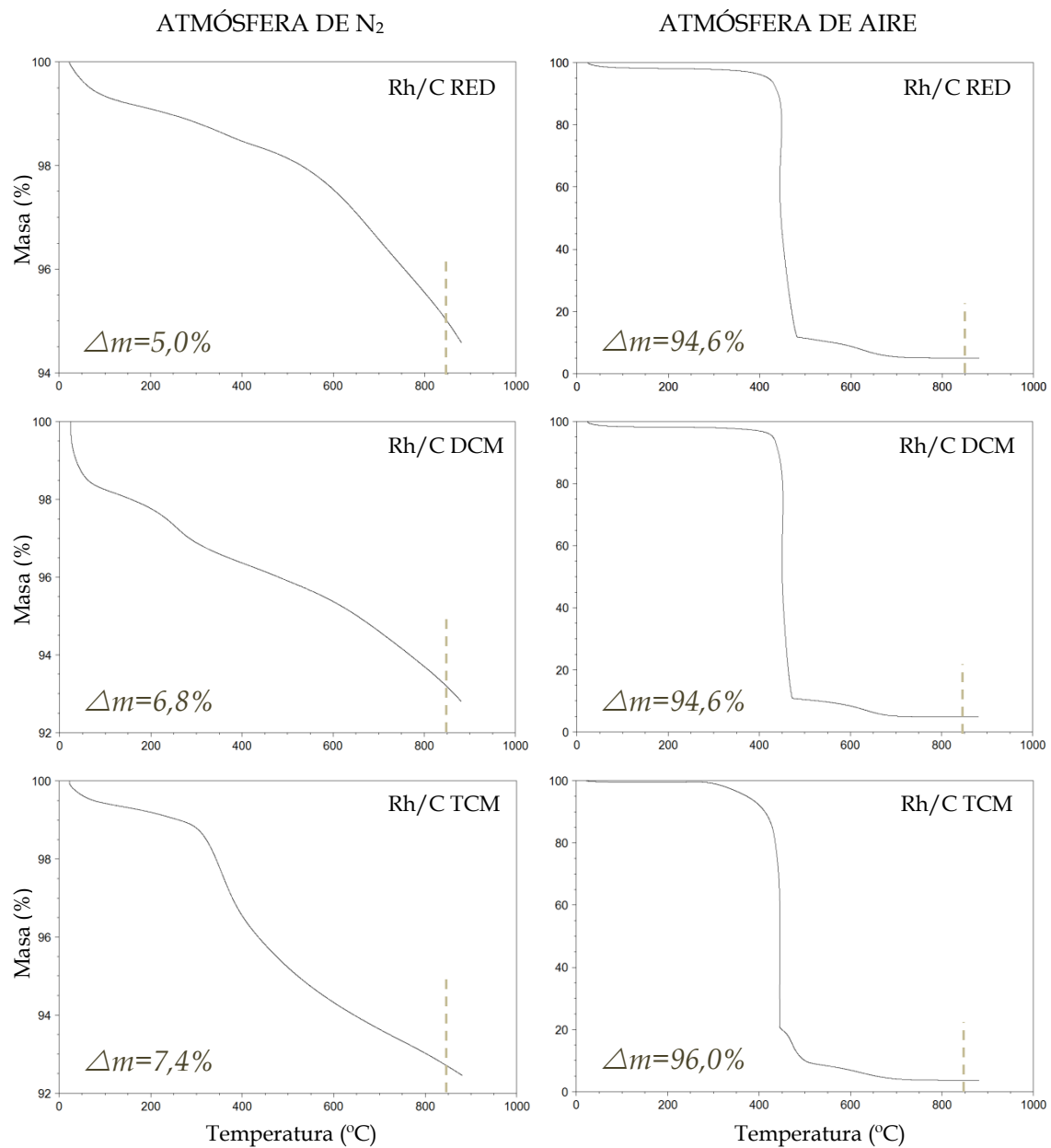


Figura 3.30 TGA del catalizador Rh/C reducido (RED) y usado (DCM y TCM), en atmósfera de N_2 (izquierda) y de Aire (derecha)

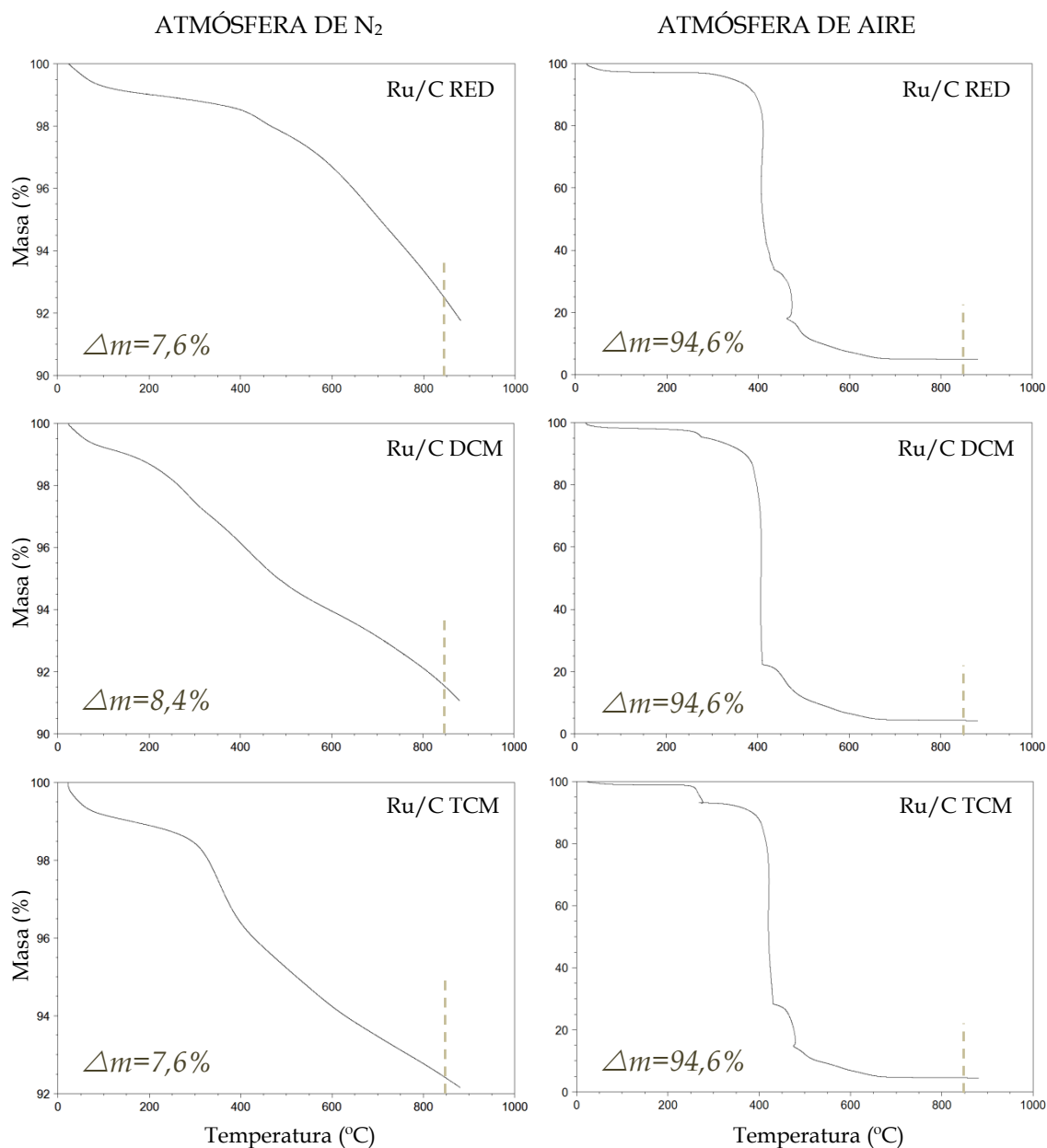


Figura 3.31 TGA del catalizador Ru/C reducido (RED) y usado (DCM y TCM), en atmósfera de N₂ (izquierda) y de Aire (derecha)

Las pérdidas de masa en los termogramas realizados en atmósfera inerte se corresponden con la descomposición de los posibles compuestos adsorbidos en los catalizadores. Así, mientras que en Pd/C y Pt/C (Figuras 3.28 y 3.29), no parece que se estén depositando residuos carbonosos (la pérdida de masa observada a temperaturas inferiores a 500°C es prácticamente igual en los catalizadores usados que en los reducidos), en los catalizadores Rh/C y Ru/C (Figuras 3.30 y 3.31) usados la pérdida de masa a

esas temperaturas es más acusada que en los de partida reducidos, sobre todo en el caso de los usados en la HDC de TCM. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos por adsorción-desorción de N_2 , donde se vio que el área superficial de Rh/C y Ru/C disminuye drásticamente tras la HDC de TCM (Tabla 3.16).

Igualmente, al analizar el gas desprendido por la muestra en cada ensayo de TGA con un detector de masas y examinar las relaciones masa-carga (m/e) detectadas, en los catalizadores de Rh y Ru usados se observó un mayor número de señales características de la descomposición de hidrocarburos que en los catalizadores Pd/C y Pt/C. Así, las series $m/e = 43, 57, 71, \dots$, que identifica a los alcanos lineales, y $m/e = 41, 55, 69, 83, \dots$, que identifica a los alquenos (Pretsch et al., 2002), se detectaron únicamente en los catalizadores Rh/C y Ru/C usados, apoyando la hipótesis de que en estos catalizadores se están depositando hidrocarburos, envenenándolos. A modo de ejemplo, en la Figura 3.32 se muestran algunas de las señales obtenidas por TGA-MS que identifican a los alcanos y alquenos en el catalizador Ru/C usado en la HDC de TCM.

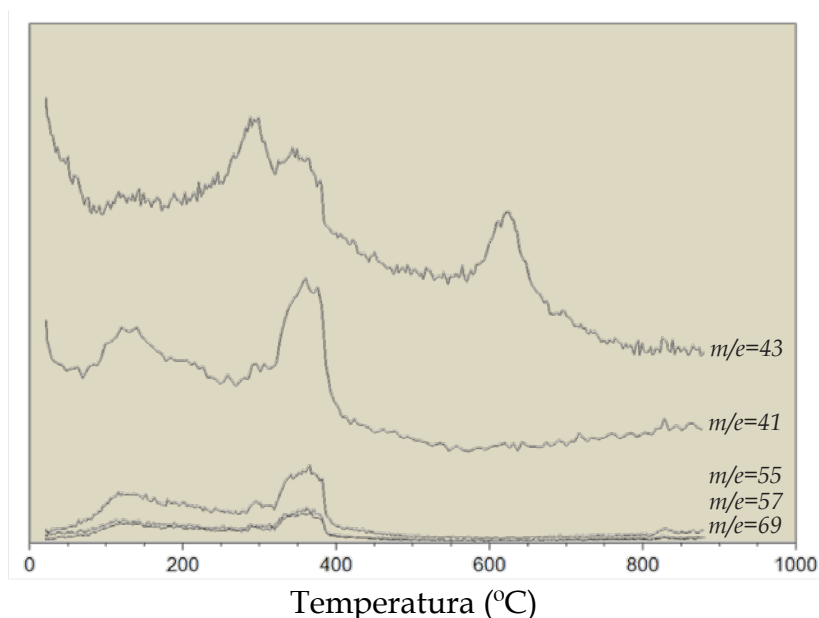


Figura 3.32 Serie de picos m/e correspondientes a alcanos y alquenos en el catalizador Ru/C usado en la HDC de TCM.

Recapitulando la información obtenida, la desactivación de los catalizadores ensayados en la HDC de CMs puede atribuirse a distintas causas, que se resumen en los cuadros siguientes:

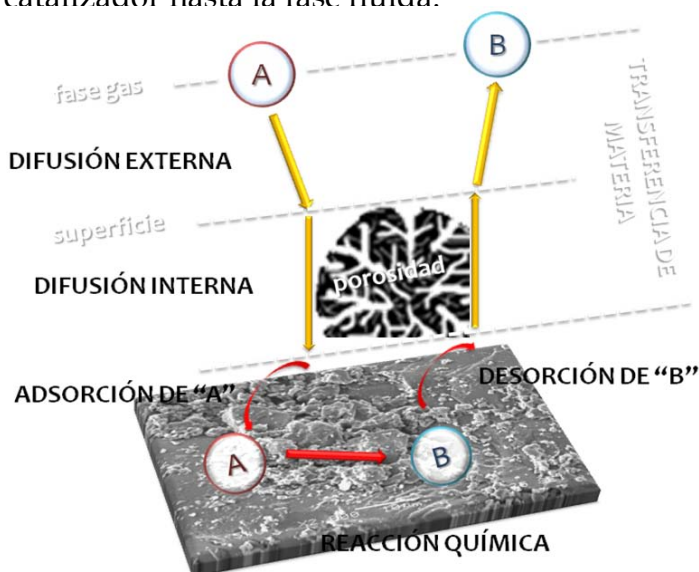
<i>HDC de DCM</i>	
Pd/C	<i>formación de PdC_x</i>
	<i>adsorción de compuestos organoclorados en los centros activos</i>
Rh/C	<i>adsorción de compuestos clorados en los centros activos</i>
Ru/C	<i>sinterización metálica</i>
	<i>bloqueo estructura porosa con HC</i>
	<i>adsorción de compuestos clorados en los centros activos</i>

<i>HDC de TCM</i>	
Pd/C	<i>sinterización metálica</i>
	<i>adsorción de compuestos organoclorados en los centros activos</i>
Rh/C	<i>bloqueo estructura porosa con HC</i>
	<i>adsorción de compuestos clorados en los centros activos</i>
Ru/C	<i>bloqueo estructura porosa con HC</i>
	<i>adsorción de compuestos clorados en los centros activos</i>

3.5 ESTUDIO CINÉTICO

En general, las reacciones que tienen lugar en la superficie de un catalizador sólido, transcurren a través de una serie de etapas que incluyen, tanto los procesos químicos en sí, como los fenómenos físicos de transferencia de materia (González Velasco et al., 1999). Cualquiera que sea el sistema reaccionante sobre un catalizador sólido, se pueden plantear, en general, las siguientes etapas:

- 1 Difusión de reactantes desde la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador.
- 2 Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
- 3 Adsorción de reactantes sobre los centros activos del catalizador.
- 4 Reacción química entre las especies adsorbidas y formación de los productos de reacción, sobre los centros activos del catalizador.
- 5 Desorción de los productos de reacción.
- 6 Difusión de los productos a través de los poros hasta la superficie externa del catalizador.
- 7 Difusión de los productos desde la superficie del catalizador hasta la fase fluida.



Los pasos 1, 2, 6 y 7 constituyen procesos físicos, donde 1 y 7 se corresponden con las etapas de difusión externa, y 2 y 6 son las de difusión interna. Por su parte, las etapas 3, 4 y 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química e implican la formación y/o ruptura de enlaces químicos.

Se considera que estas siete etapas tienen lugar en serie, de manera que la velocidad global del proceso estará determinada por la más lenta, pudiéndose considerar las demás en equilibrio (Blanco y Linarte, 1976; Scott Fogler, 2001).

Las condiciones de operación afectan de diferente manera a cada una de estas etapas. Por eso, antes de plantear las ecuaciones cinéticas que describen el proceso es necesario determinar si en las condiciones de trabajo empleadas la velocidad de la reacción está limitada por alguna de las etapas físicas de difusión o si, por el contrario, es una de las etapas químicas el paso controlante.

3.5.1 ANÁLISIS DE POSIBLES LIMITACIONES DIFUSIONALES

En estudios anteriores (de Pedro, 2007; Alvarez-Montero, 2012) de la HDC de CMs con catalizadores de Pd y Pt soportados sobre CA se demostró que, en las condiciones de trabajo empleadas en esta investigación, el proceso tiene lugar en régimen de control químico, es decir, en ausencia de limitaciones difusionales. En esta investigación se ha completado el análisis realizando el estudio de las etapas físicas de la HDC de CMs con los catalizadores Rh/C y Ru/C. A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el par TCM-Ru/C.

La velocidad de difusión externa depende de la dinámica del sistema, de manera que bajas velocidades del fluido pueden hacer que esta sea la etapa controlante. Por esa razón, para este estudio se realizaron una serie de ensayos en los que se varió la velocidad de paso de gas a la entrada del reactor entre 0,013 y 0,033 m s⁻¹ (equivalentes a un caudal molar total entre 125 y 50 mL min⁻¹). El resto de variables de operación fueron las siguientes:

- presión atmosférica
- relación molar $H_2/CM = 100$
- concentración inicial de CM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: 0,8 kg · h mol⁻¹
- temperatura de reacción: 200°C

En la Tabla 3.19 se muestran los resultados de conversión de TCM y selectividad a los productos de reacción obtenidos a las distintas velocidades de paso de gas. En ella puede verse que, en el intervalo de velocidades de gas ensayado, la conversión de TCM permanece prácticamente constante y las selectividades a los productos de reacción tampoco parecen sufrir variaciones significativas. Puede, por tanto, concluirse que en las condiciones de trabajo empleadas la velocidad del proceso no está controlada por la difusión externa.

Tabla 3.19 Influencia de la velocidad de paso del gas sobre la conversión y selectividad a los productos de reacción en la HDC de TCM con Ru/C

Velocidad (m s ⁻¹)	0,013	0,020	0,026	0,033
Conversión (%)	61,7	57,3	58,5	60,4
S _{CH₄} (%)	5,9	3,9	4,9	5,9
S _{C₂H₄} (%)	5,9	6,1	5,9	5,5
S _{C₃H₆} (%)	3,5	3,6	3,3	3,6
S _{C₄H₁₀} (%)	1,2	1,6	1,9	1,1
S _{DCM} (%)	83,5	84,8	84,0	83,9

Los catalizadores ensayados presentan alta superficie específica, en términos de área BET, aunque su área externa (no porosa) es sensiblemente menor, por lo que cabe suponer que una gran parte del proceso de HDC tendrá lugar en el interior de los poros. Si la velocidad de reacción en los mismos y en la superficie externa del catalizador resultan similares, se puede concluir que el proceso no está limitado por la difusión interna. Esto se

consigue seleccionando un tamaño de partícula suficientemente pequeño como para que los fenómenos de transferencia de materia a través de los poros del catalizador se den a mayor velocidad que las etapas químicas del proceso global, cuidando, eso sí, que no sea tan pequeño que suponga una elevada pérdida de carga de los gases a través del lecho.

Con estas consideraciones, para este estudio se realizaron una serie de ensayos en los que se varió el tamaño de partícula del catalizador entre 0,15 y 0,71 mm. La velocidad del gas a la entrada del reactor se fijó en $0,026 \text{ m s}^{-1}$, correspondiente a un caudal volumétrico de $100 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$, para la que se ha comprobado la ausencia de limitaciones por difusión externa.

El resto de condiciones de operación fueron:

- presión atmosférica
- relación molar $\text{H}_2/\text{CM} = 100$
- concentración inicial de CM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: $0,6 \text{ kg h mol}^{-1}$
- temperatura de reacción: 200°C

Los resultados de conversión de TCM y selectividad a los productos de reacción obtenidos para cada intervalo de tamaño de partícula del catalizador Ru/C se muestran en la Tabla 3.20. A la vista de los mismos puede concluirse la ausencia de limitaciones por difusión interna dentro del intervalo estudiado.

Tabla 3.20 Influencia del tamaño de partícula sobre la conversión y la selectividad a los productos de reacción en la HDC de TCM con Ru/C

ϕ_{part} (mm)	0,15-0,25	0,25-0,32	0,32-0,40	0,40-0,50	0,50-0,71
Conversión (%)	45,36	44,80	49,79	50,46	45,94
S_{CH_4} (%)	3,26	4,02	4,32	3,86	4,34
$S_{C_2H_4}$ (%)	3,84	4,62	4,34	3,92	3,73
$S_{C_3H_6}$ (%)	2,02	2,64	3,63	3,37	1,85
$S_{C_4H_{10}}$ (%)	1,37	1,00	1,48	1,50	1,91
S_{DCM} (%)	89,51	87,72	86,23	87,35	88,17

A partir de los resultados del estudio realizado con ambos catalizadores, Rh/C y Ru/C, en la HDC de MCM, DCM y TCM, y de los obtenidos en estudios anteriores para Pd/C y Pt/C, se seleccionaron una velocidad de paso y un tamaño de partícula de $0,026 \text{ m s}^{-1}$ y 0,25-0,50 mm respectivamente, para realizar todos los ensayos de actividad, ya que estos valores resultan adecuados para trabajar en ausencia de limitaciones difusionales.

3.5.2 OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE A PARTIR DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Para determinar la energía de activación del proceso se empleó el método de las velocidades iniciales, que supone que la velocidad de reacción inicial es constante en todo el lecho catalítico, asumiendo que los datos cinéticos obtenidos son de tipo diferencial ($X < 10\%$). Esto último es cierto cuando la conversión es lo suficientemente baja como para aceptar que la concentración de CM entre la entrada y a la salida del reactor apenas varía, o cuando se trabaja con alturas de lecho catalítico muy pequeñas, es decir, con tiempos espaciales bajos.

En estas condiciones, el balance de materia en un reactor de lecho fijo operando en continuo como el utilizado en el trabajo, resulta:

$$\tau = \frac{\omega_{cat}}{F_{CM_0}} = \int_0^{X_{CM}} \frac{dX_{CM}}{(-r_{CM})} \approx \frac{1}{(-r_{CM_0})} \cdot X_{CM} \quad 3.1$$

donde τ representa el tiempo espacial, ω_{cat} la masa de catalizador, F_{CM_0} el caudal molar de CM alimentado, X_{CM} la conversión de CM, $(-r_{CM})$ la velocidad de reacción y $(-r_{CM_0})$ el valor inicial de la misma.

Los valores de las velocidades iniciales de reacción se obtuvieron, como se explicó en el apartado 3.2, a partir de las representaciones de conversión frente a tiempo espacial.

Por otra parte, mediante la ecuación de Arrhenius se pueden relacionar $(-r_{CM_0})$ y T:

$$(-r_{CM_0}) = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad 3.2$$

$$\ln(-r_{CM_0}) = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad 3.3$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación aparente, R la constante universal de los gases y T la temperatura de reacción (K).

Por lo tanto, del ajuste lineal de los valores de $\ln(-r_{CM_0})$ frente a $1/T$ se obtienen los de E_a y k_0 en cada caso. Los resultados se recogen en la Tabla 3.21. Las Figuras 3.33 y 3.34 muestran las correspondientes representaciones de Arrhenius.

Tabla 3.21 Energía de activación aparente para la HDC de DCM y TCM con los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C

	HDC de DCM			HDC de TCM		
	k_0 (mol kg ⁻¹ h ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	r^2	k_0 (mol kg ⁻¹ h ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	r^2
Pd/C	72766	50,9	0,990	7335	32,4	0,935
Pt/C	36461	52,5	0,996	2396	32,4	0,956
Rh/C	60779	50,3	0,993	18	17,1	0,963
Ru/C	3436	44,4	0,982	4114	41,4	0,976

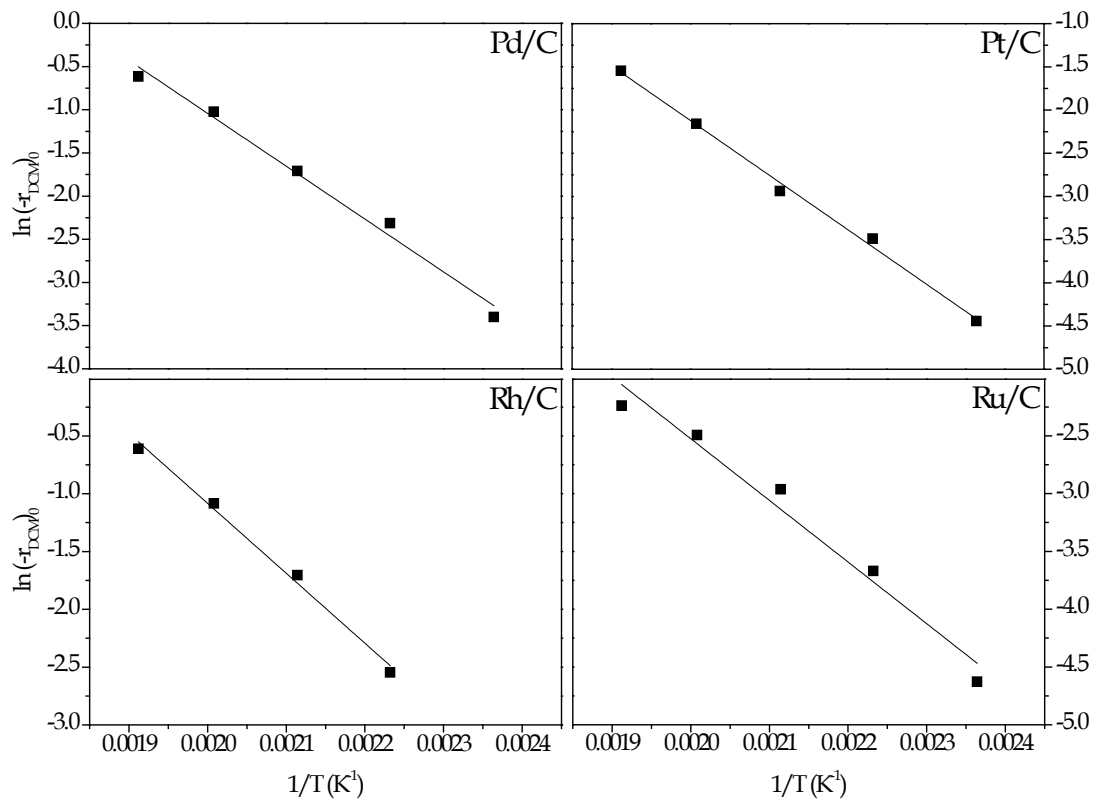


Figura 3.33 Representaciones de Arrhenius para la HDC de DCM con los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C

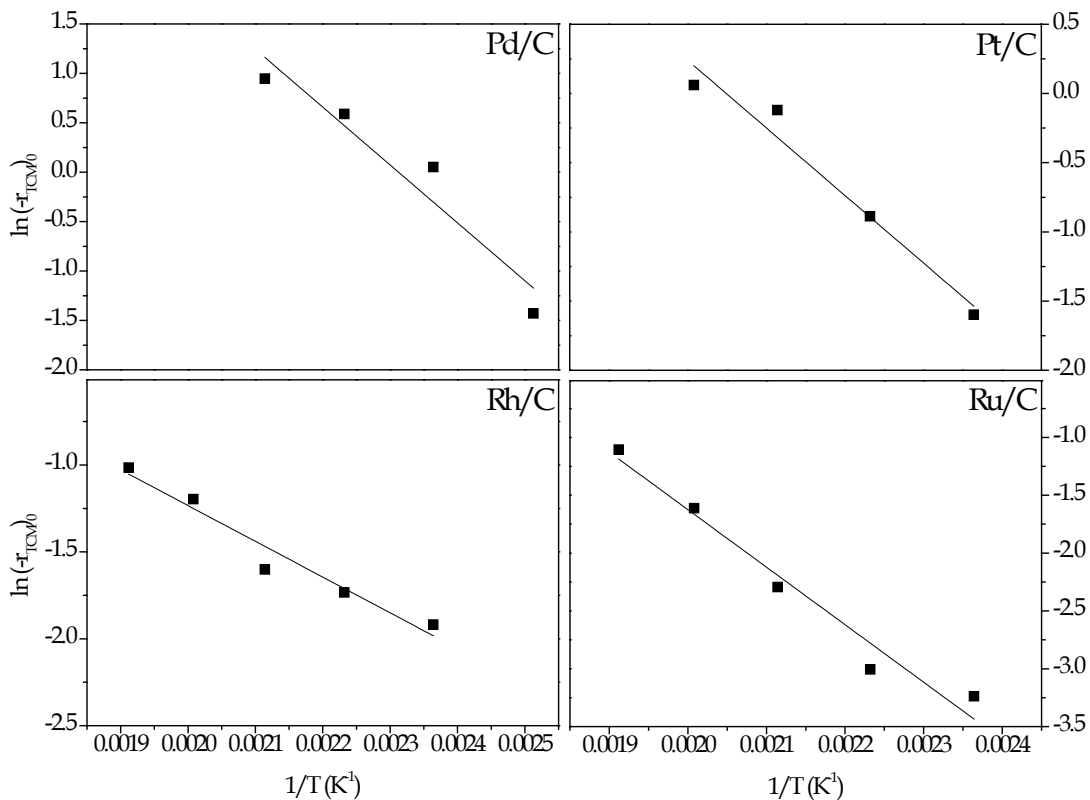


Figura 3.34 Representaciones de Arrhenius para la HDC de TCM con los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C

En general, se puede observar cómo los valores de E_a en la HDC de DCM son mayores que en la de TCM, en consonancia con los resultados obtenidos por otros autores, como Chen et al. (2010), que obtuvieron valores de E_a aparente de 93 kJ mol^{-1} y 86 kJ mol^{-1} para la HDC de DCM y TCM, respectivamente, con un catalizador Pd/CA. En la bibliografía científica no abundan datos sobre E_a en reacciones de HDC de CMs con catalizadores basados en un metal distinto al Pd. De Pedro et al. (2010) y López et al. (2003) obtuvieron valores de 52 kJ mol^{-1} y 41 kJ mol^{-1} en la HDC de DCM con catalizadores de Pd soportado sobre CA y Al_2O_3 , respectivamente. Sí existe más información, sin embargo, en la HDC de clorofenoles, que ha sido más estudiada que la de CMs. Así por ejemplo, para la HDC de 4-clorofenol se encuentran valores de E_a de $41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ con un catalizador Pd/CA (Yuan y Keane, 2003), 58 kJ mol^{-1} y 51 kJ mol^{-1} con Pt/CA y Rh/CA (Díaz et al., 2009), o 41 kJ mol^{-1} con Ru/CA (Felis et al., 1999).

3.5.3 DISCRIMINACIÓN DEL MODELO CINÉTICO

En un trabajo reciente (Álvarez-Montero, 2012) se realizó el estudio cinético de la HDC de DCM y TCM con catalizadores de Pd/CA y Pt/CA, del que se concluyó que el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) con la adsorción como etapa controlante es el que mejor describe la cinética del proceso. En la presente Tesis se amplía el estudio a la HDC de ambos reactantes con Rh/C y Ru/C. A efectos comparativos, se ha repetido el estudio con los catalizadores Pd/C y Pt/C, presentándose en este apartado los resultados de los cuatro catalizadores estudiados en este Capítulo.

Como se ha visto, las condiciones de operación en las que hemos trabajado permiten considerar la velocidad del proceso independiente de los fenómenos difusionales. Por tanto, las únicas etapas que podrían controlar la velocidad de la reacción son la quimisorción de los reactivos en los centros activos, la reacción química o la desorción de los productos de reacción.

Para obtener los parámetros cinéticos de la HDC de DCM y TCM con los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C se emplearon las condiciones de operación comentadas en el apartado 3.2:

- presión atmosférica
- caudal total: $100 \text{ cm}^3\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$
- relación molar $\text{H}_2/\text{CM} = 100$
- concentración inicial de CM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: $0,04\text{-}1,73 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$
- temperatura de reacción: $125\text{-}250^\circ\text{C}$

Los resultados experimentales de conversión de CM a distintos tiempos espaciales y temperaturas están recogidos en las Tablas 3.22 y 3.23, y son datos integrales ($X > 10\%$) obtenidos en un reactor de lecho fijo, por lo que hay que integrar la ecuación resultante del balance de materia en el reactor para poder hacer un análisis correcto de los mismos.

Tabla 3.22 Valores de conversión en la HDC de DCM con los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C

		Temperatura				
	τ (kg h mol ⁻¹)	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
Pd/C	0,04	0,014	0,035	0,069	0,124	0,186
	0,08	0,021	0,068	0,125	0,201	0,289
	0,16	0,045	0,105	0,208	0,348	0,518
	0,24	0,070	0,148	0,278	0,427	0,592
	0,40	0,083	0,177	0,338	0,545	0,749
	0,60	0,091	0,222	0,432	0,677	0,855
	0,80	0,139	0,271	0,501	0,740	0,926
	1,73	0,210	0,433	0,600	0,849	0,936
Pt/C	0,04	0,003	0,018	0,030	0,051	0,074
	0,08	0,030	0,040	0,059	0,089	0,127
	0,16	0,070	0,081	0,119	0,157	0,236
	0,24	0,080	0,108	0,156	0,234	0,358
	0,40	0,155	0,186	0,227	0,318	0,464
	0,80	0,220	0,303	0,351	0,498	0,685
	1,73	0,296	0,355	0,480	0,780	0,880
Rh/C	0,04		0,028	0,069	0,127	0,198
	0,08		0,051	0,118	0,220	0,351
	0,24		0,114	0,246	0,463	0,703
	0,40		0,155	0,336	0,597	0,848
	0,60		0,190	0,407	0,687	0,911
	0,80		0,247	0,503	0,798	0,968
	1,73		0,389	0,703	0,964	1,000
Ru/C	0,04	0,004	0,010	0,030	0,052	0,056
	0,08	0,007	0,022	0,048	0,071	0,086
	0,24	0,021	0,055	0,114	0,183	0,232
	0,40	0,031	0,072	0,169	0,320	0,463
	0,60	0,041	0,099	0,221	0,394	0,559
	0,80	0,047	0,129	0,275	0,476	0,667
	1,73	0,087	0,222	0,462	0,773	0,938

Tabla 3.23 Valores de conversión en la HDC de TCM con los catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C

	τ (kg h mol ⁻¹)	Temperatura					
		125°C	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
Pd/C	0,04	0,161	0,362	0,619	0,886	0,971	0,986
	0,08	0,221	0,476	0,690	0,946	1,000	1,000
	0,16	0,398	0,680	0,804	0,978	1,000	1,000
	0,24	0,513	0,789	0,903	1,000	1,000	1,000
	0,40	0,717	0,970	0,996	1,000	1,000	1,000
	0,60	0,994	0,998	0,999	1,000	1,000	1,000
	0,80	0,995	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	1,73	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Pt/C	0,04		0,095	0,221	0,360	0,418	0,407
	0,08		0,182	0,369	0,603	0,722	0,736
	0,16		0,312	0,578	0,873	0,965	0,982
	0,24		0,417	0,734	0,991	1,000	1,000
	0,40		0,635	0,857	1,000	1,000	1,000
	0,80		0,751	0,978	1,000	1,000	1,000
	1,73		0,896	1,000	1,000	1,000	1,000
Rh/C	0,04		0,043	0,054	0,065	0,098	0,150
	0,08		0,094	0,113	0,129	0,183	0,238
	0,16		0,216	0,261	0,299	0,380	0,471
	0,24		0,377	0,439	0,490	0,582	0,710
	0,40		0,638	0,674	0,705	0,776	0,870
	0,60		0,837	0,871	0,891	0,923	0,982
	0,80		0,993	0,995	0,987	0,989	1,000
	1,73		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ru/C	0,04			0,018	0,016	0,071	0,100
	0,08			0,023	0,075	0,163	0,249
	0,16			0,047	0,131	0,307	0,528
	0,24			0,111	0,210	0,415	0,669
	0,40			0,237	0,360	0,616	0,885
	0,80			0,374	0,573	0,916	0,999
	1,73			0,794	1,000	1,000	1,000

3.5.3.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden

En la bibliografía científica se encuentran diversos estudios en los que la cinética de la HDC de CMs se trata empleando un modelo sencillo de pseudo-primer orden (López et al., 2003; de Pedro et al., 2010; Alvarez-Montero, 2012). La aplicabilidad de este modelo comienza por suponer que la concentración de H₂ permanece constante en el transcurso de la reacción,

por lo que puede englobarse dentro de la constante de velocidad aparente k' . En nuestro caso se cumple dicha condición, ya que el H_2 es un reactivo en gran exceso en nuestro sistema de reacción. Por tanto, en una primera aproximación, se ha probado una ecuación cinética de pseudo-primer orden para describir la velocidad de desaparición del CM de partida.

Del balance de materia en el reactor de lecho fijo queda, entonces:

$$\frac{dX_{CM}}{d\tau} = k' \cdot C_{CM_0} \cdot (1 - X_{CM}) \quad 3.4$$

donde X_{CM} es la conversión de CM, τ el tiempo espacial, k' la constante de velocidad aparente y C_{CM_0} la concentración inicial de CM.

El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante el programa *Scientist 3,0* de *MicroMath* que permite emplear directamente la ecuación diferencial, realizando un ajuste no lineal de los datos de conversión mediante la minimización de la suma de los residuos al cuadrado ($\sum \chi^2$). Los ajustes obtenidos se representan en las Figuras 3.35 y 3.36, y las Tablas 3.24 y 3.25 recogen los valores de las constantes de velocidad aparentes y los parámetros indicativos de la calidad del ajuste.

Como se puede observar, la HDC de ambos reactantes con Rh/C y Ru/C presenta un ajuste considerablemente mejor que con Pd/C y Pt/C, aunque en todos los casos se observan desviaciones a altos tiempos espaciales y bajas temperaturas de reacción, por lo que resulta aconsejable evaluar otros modelos. Estos desajustes a altos tiempos espaciales también los observaron López et al. (2003) al estudiar la cinética de la HDC de DCM con Pd/Al₂O₃, y son típicos de sistemas que pueden describirse de acuerdo a un modelo tipo LHHW, que suele aplicarse a reacciones catalizadas por sólidos.

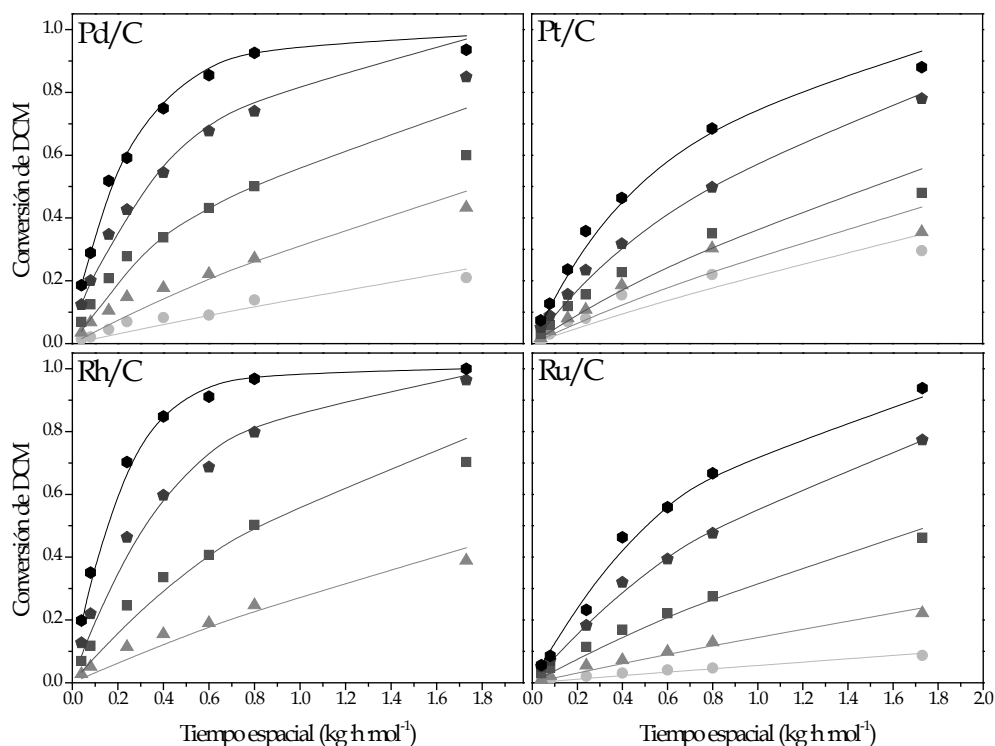


Figura 3.35 Conversión vs. τ en la HDC de DCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (●), y ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primer orden (—)

Tabla 3.24 Ajuste de los datos experimentales de la HDC de DCM a la ecuación cinética de pseudo-primer orden

	Temperatura (°C)	$k' \times 10^{-3}$ (L · kg ⁻¹ · h ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^3$
Pd/C	150	3,48	0,961	3,340
	175	8,54	0,969	11,700
	200	18,30	0,931	33,500
	225	42,30	0,968	32,240
	250	80,10	0,996	6,400
Pt/C	150	5,50	0,944	5,500
	175	7,34	0,936	7,340
	200	10,40	0,965	0,104
	225	20,40	0,997	0,204
	250	34,40	0,996	0,344
Rh/C	175	7,22	0,980	5,660
	200	19,30	0,987	14,500
	225	49,60	0,979	11,300
	250	111,00	0,999	2,750
Ru/C	150	1,27	0,981	0,243
	175	3,50	0,988	1,010
	200	8,67	0,993	2,740
	225	19,00	0,998	1,720
	250	30,90	0,997	5,240

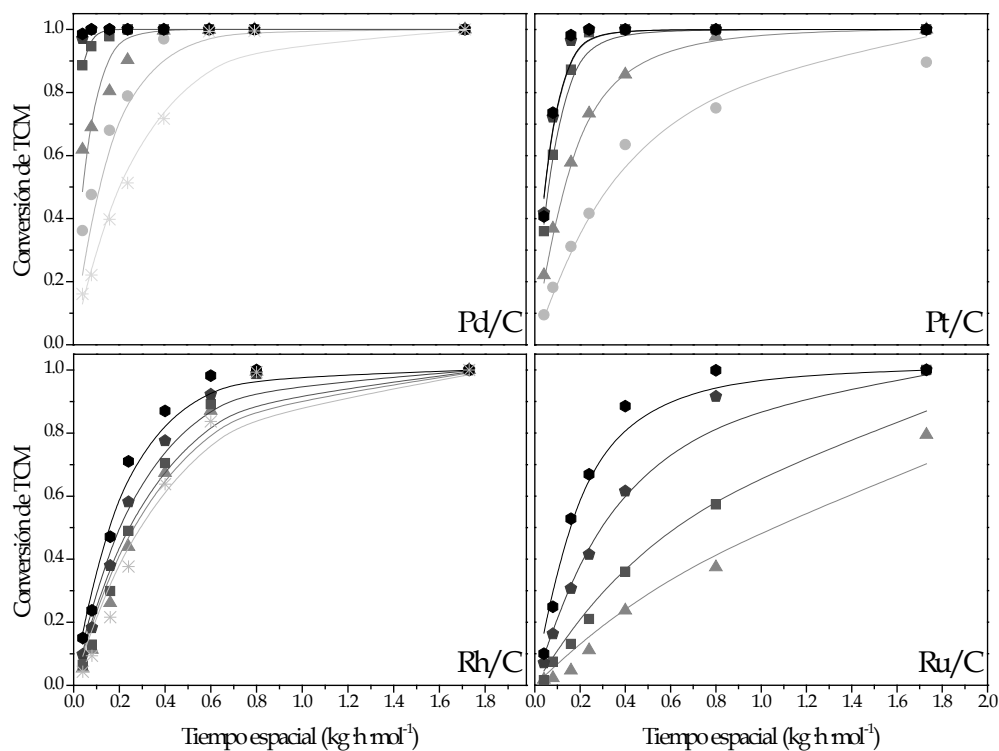


Figura 3.36 Conversión vs. τ en la HDC de TCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 125 °C (*), 150 °C (●), 175 °C (▲), 200 °C (■), 225 °C (◆) y 250 °C (●), y ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primer orden (—)

Tabla 3.25 Ajuste de los datos experimentales de la HDC de TCM a la ecuación cinética de pseudo-primer orden

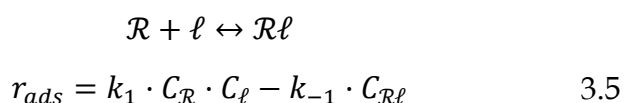
	Temperatura (°C)	$k' \times 10^{-3}$ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^3$
Pd/C	125	77,20	0,994	2,34
	150	139,00	0,979	9,70
	175	370,00	0,993	4,19
	200	1160,00	0,999	2,07
Pt/C	150	48,60	0,992	15,90
	175	121,00	0,999	18,90
	200	268,00	0,999	33,10
	225	346,00	0,999	50,30
	250	352,00	0,999	84,50
Rh/C	150	54,20	0,985	48,60
	175	59,80	0,990	35,60
	200	64,70	0,993	25,50
	225	77,90	0,997	12,40
	250	101,00	0,997	12,90
Ru/C	175	15,60	0,979	18,00
	200	26,15	0,969	22,72
	225	53,80	0,998	5,35
	250	10,10	0,997	10,50

En cuanto al efecto de la temperatura de reacción, a la vista de los resultados parece que el ajuste al modelo de pseudo-primer orden mejora al aumentar la misma, pudiendo observarse mayores desviaciones a bajas temperaturas de reacción.

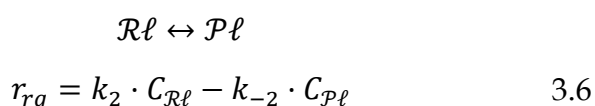
3.5.3.2 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

Una vez comprobado que ninguna de las etapas de transferencia de materia constituye el paso controlante de la velocidad del proceso y, para simplificar, en el mecanismo de reacción se considera un único tipo de centro activo, se puede obtener una expresión de la velocidad de reacción basada en las tres etapas secuenciales siguientes:

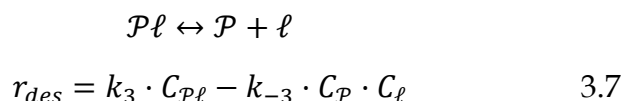
- 1 Adsorción del CM (\mathcal{R}) sobre el centro activo superficial (ℓ) para formar la especie adsorbida ($\mathcal{R}\ell$).



- 2 Reacción química del CM, formando un producto de reacción adsorbido sobre el centro activo ($\mathcal{P}\ell$).



- 3 Desorción del producto de reacción (\mathcal{P}), liberando de nuevo el centro activo.



Asumiendo que estas tres etapas ocurren en serie, la más lenta será la que determine la velocidad del proceso y las otras dos pueden considerarse en equilibrio (hipótesis del estado pseudo-estacionario). De esta manera, dependiendo de cuál sea la etapa controlante se obtienen distintas ecuaciones cinéticas. De este modo se han estudiado las tres opciones posibles.

Adsorción de clorometano como etapa controlante

Cuando la adsorción del CM es la etapa más lenta del proceso, la velocidad global vendrá dada por:

$$\mathcal{R} + \ell \leftrightarrow \mathcal{R}\ell \quad (-r_{CM}) = r_{ads} = k_1 \cdot C_{\mathcal{R}} \cdot C_{\ell} - k_{-1} \cdot C_{\mathcal{R}\ell} \quad 3.8$$

Suponiendo que esta etapa se encuentra desplazada hacia la formación de la especie adsorbida, el término correspondiente a la reacción inversa puede despreciarse, de modo que la velocidad global quedará:

$$(-r_{CM}) = r_{ads} = k_1 \cdot C_{\mathcal{R}} \cdot C_{\ell} \quad 3.9$$

Según la hipótesis del estado pseudo-estacionario las otras dos etapas, más rápidas, se consideran en equilibrio, quedando, pues, descritas por las ecuaciones siguientes:

$$\mathcal{R}\ell \leftrightarrow \mathcal{P}\ell \quad K_{RQ} = \frac{C_{\mathcal{P}\ell}}{C_{\mathcal{R}\ell}} \quad 3.10$$

$$\mathcal{P}\ell \leftrightarrow \mathcal{P} + \ell \quad K_D = \frac{C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell}}{C_{\mathcal{P}\ell}} \Rightarrow K'_D = \frac{C_{\mathcal{P}\ell}}{C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell}} \quad 3.11$$

Un balance de centros activos en la superficie del catalizador, siendo \mathcal{L} el número total de centros activos, permite escribir:

$$\mathcal{L} = C_{\ell} + C_{\mathcal{R}\ell} + C_{\mathcal{P}\ell} \quad 3.12$$

A partir de las expresiones 3.10 y 3.11 se obtienen las concentraciones de las especies adsorbidas:

$$C_{\mathcal{P}\ell} = K'_D \cdot C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell} \quad 3.13$$

$$C_{\mathcal{R}\ell} = \frac{C_{\mathcal{P}\ell}}{K_{RQ}} = \frac{K'_D \cdot C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell}}{K_{RQ}} \quad 3.14$$

Sustituyendo en la ecuación 3.12 y despejando, se obtiene la concentración de centros activos libres:

$$C_{\ell} = \frac{\mathcal{L}}{1 + \frac{K'_D}{K_{RQ}} \cdot C_{\mathcal{P}} + K'_D \cdot C_{\mathcal{P}}} = \frac{\mathcal{L}}{1 + \left(\frac{K'_D}{K_{RQ}} + K'_D \right) \cdot C_{\mathcal{P}}} \quad 3.15$$

De este modo, la ecuación de velocidad quedará:

$$(-r_{CM}) = k_1 \cdot C_{\mathcal{R}} \cdot \frac{\mathcal{L}}{1 + \left(\frac{K'_D}{K_{RQ}} + K'_D \right) \cdot C_{\mathcal{P}}} \quad 3.16$$

donde pueden definirse nuevas constantes según:

$$k_{ads} = k_1 \cdot \mathcal{L}$$

$$K_s = \frac{K'_D}{K_{RQ}} + K'_D$$

Finalmente, expresando la velocidad de reacción en función de la conversión de CM (X_{CM}) y sustituyendo en la expresión del balance de materia en el reactor, resulta:

$$\frac{dX_{CM}}{d\tau} = \frac{k_{ads} \cdot C_{CM_0} \cdot (1 - X_{CM})}{1 + K_s \cdot C_{CM_0} \cdot X_{CM}} \quad 3.17$$

Los datos experimentales de conversión frente a tiempo espacial de las Tablas 3.22 y 3.23 se ajustaron a la ecuación 3.17 mediante el programa *Scientist 3.0*. Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 3.37 y 3.38, y las Tablas 3.26 y 3.27 recogen los valores de las constantes k_{ads} y K_s , y los parámetros de calidad del ajuste.

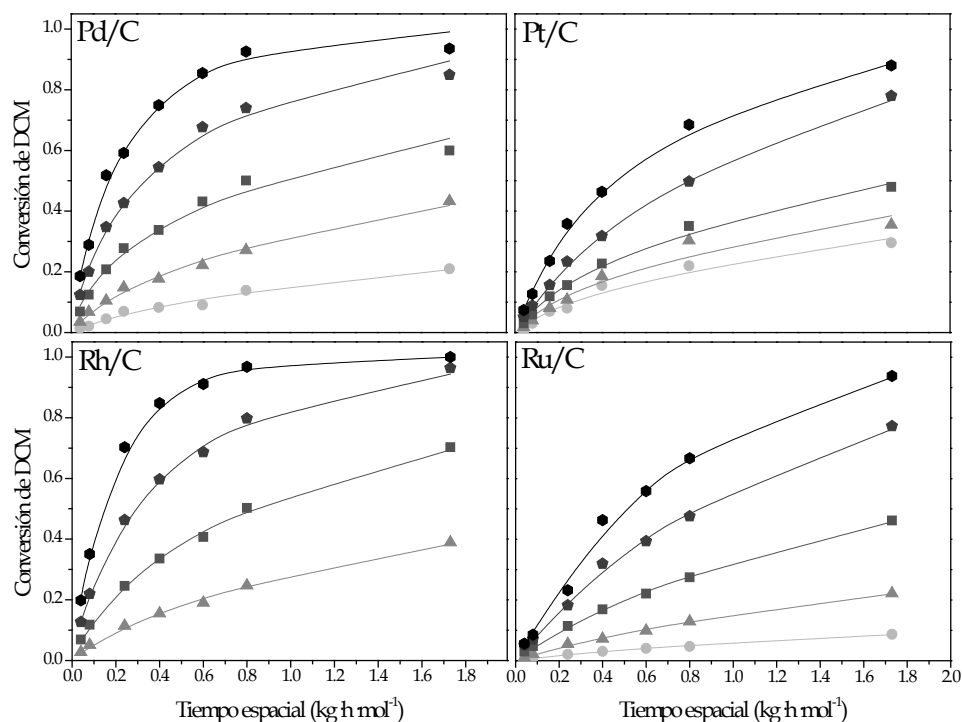


Figura 3.37 X_{CM} vs. τ en la HDC de DCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (⬢), y ajuste al modelo cinético LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante (—)

Tabla 3.26 Valores de las constantes de la ecuación 3.17 para la HDC de DCM y calidad del ajuste

	Temperatura (°C)	$k_{ads} \times 10^{-3}$ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	$K_s \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^4$
Pd/C	150	8,20	359,30	0,993	5,65
	175	21,70	205,52	0,997	9,54
	200	84,49	323,77	0,996	36,96
	225	99,65	90,00	0,999	33,95
	250	127,90	31,39	0,999	48,41
Pt/C	150	14,34	269,47	0,990	17,02
	175	19,76	231,19	0,985	39,62
	200	24,36	148,49	0,998	6,82
	225	24,69	14,74	0,999	12,25
	250	44,58	22,37	0,999	9,02
Rh/C	175	13,95	133,57	0,999	3,88
	200	38,33	81,48	0,999	7,21
	225	82,57	40,92	0,999	11,94
	250	133,99	12,34	0,999	5,45
Ru/C	150	2,19	456,39	0,999	0,17
	175	5,24	123,26	0,999	0,92
	200	11,98	46,30	0,999	2,70
	225	19,73	3,16	0,996	16,03
	250	27,67	-7,00	0,998	40,22

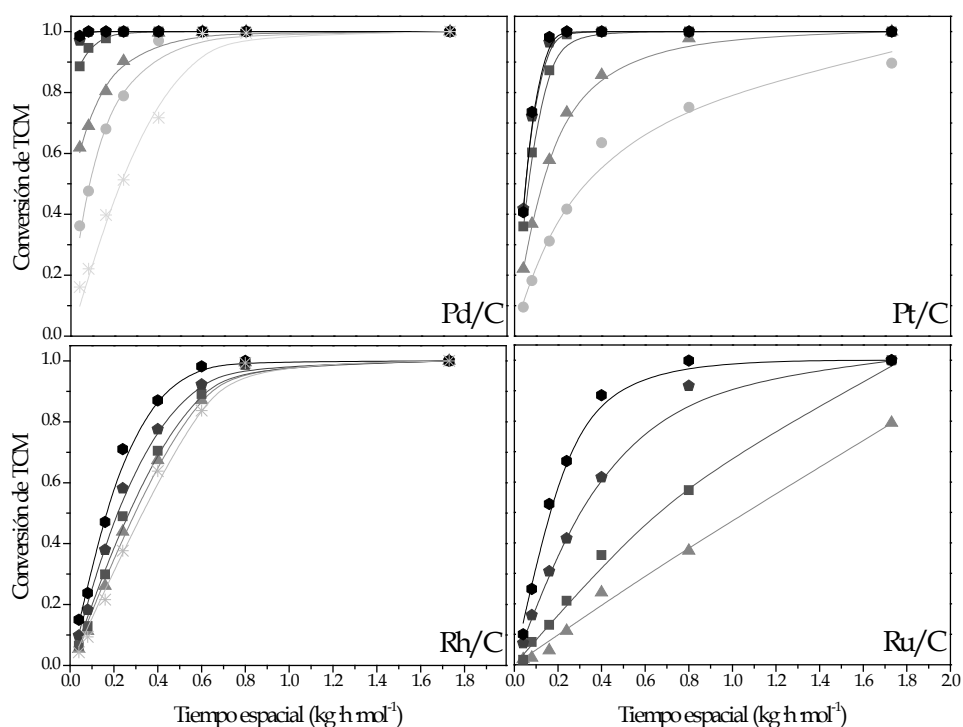


Figura 3.38 X_{CM} vs. τ en la HDC de TCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 125 °C (*), 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (●), y ajuste al modelo cinético LHHW con la adsorción de TCM como etapa controlante (—)

Tabla 3.27 Valores de las constantes de la ecuación 3.17 para la HDC de TCM y calidad del ajuste

	Temperatura (°C)	$k_{ads} \times 10^{-3}$ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	$K_s \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^4$
Pd/C	125	55,93	15,11	0,997	126,21
	150	251,94	32,49	0,999	64,09
	175	274,53	461,49	0,999	30,65
	200	3878,10	224,72	0,999	0,71
Pt/C	150	69,72	33,89	0,997	68,18
	175	142,72	10,99	0,999	4,02
	200	219,92	9,89	0,999	6,67
	225	257,59	14,03	0,999	0,09
	250	262,88	16,93	0,999	0,18
Rh/C	150	34,90	-20,41	0,999	40,84
	175	40,12	-18,88	0,999	28,43
	200	45,64	-17,10	0,999	27,87
	225	59,90	-13,53	0,999	19,36
	250	77,47	-13,83	0,996	31,91
Ru/C	175	10,95	-20,55	0,996	31,97
	200	18,26	-18,92	0,997	39,42
	225	44,12	-12,00	0,999	5,80
	250	78,59	-13,57	0,999	29,95

Como se puede ver, parece que este modelo predice aceptablemente bien los resultados experimentales, con buenos valores del coeficiente de correlación en todos los casos. Sin embargo, en la HDC de DCM con Ru/C y en la de TCM con Rh/C y Ru/C resultan valores de K_s negativos, lo que carece de sentido físico, por lo que en esos casos parece que el modelo no describe la naturaleza real del proceso.

La constante k_{ads} agrupa la constante cinética k_1 y la concentración total de centros activos \mathcal{L} , y su valor aumenta en todos los casos con la temperatura de reacción. Por su parte, K_s agrupa distintas constantes de equilibrio, cuya relación con la temperatura de reacción es compleja, por lo que resulta difícil encontrar una tendencia clara en los valores de dicha constante.

Reacción química como etapa controlante

Cuando la reacción química es la etapa más lenta del proceso, la velocidad global vendrá dada por:

$$\mathcal{R}\ell \leftrightarrow \mathcal{P}\ell \quad (-r_{CM}) = r_{rq} = k_2 \cdot C_{\mathcal{R}\ell} - k_{-2} \cdot C_{\mathcal{P}\ell} \quad 3.18$$

Suponiendo que esta reacción se encuentra desplazada hacia la formación del producto adsorbido, el término correspondiente a la reacción inversa puede despreciarse, de modo que la velocidad global quedará:

$$(-r_{CM}) = r_{rq} = k_2 \cdot C_{\mathcal{R}\ell} \quad 3.19$$

Las otras dos etapas, más rápidas, se consideran en equilibrio:

$$\mathcal{P} + \ell \leftrightarrow \mathcal{P}\ell \quad K_{ADS} = \frac{C_{\mathcal{P}\ell}}{C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell}} \quad 3.20$$

$$\mathcal{P}\ell \leftrightarrow \mathcal{P} + \ell \quad K_D = \frac{C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell}}{C_{\mathcal{P}\ell}} \Rightarrow K'_D = \frac{C_{\mathcal{P}\ell}}{C_{\mathcal{P}} \cdot C_{\ell}} \quad 3.21$$

A partir del balance de centros activos 3.12, y de las expresiones 3.20 y 3.21, se obtiene la concentración de centros activos libres:

$$C_\ell = \frac{\mathcal{L}}{1 + K_{ADS} \cdot C_{\mathcal{R}} + K'_D \cdot C_{\mathcal{P}}} \quad 3.22$$

De este modo, la ecuación de velocidad queda:

$$(-r_{CM}) = k_2 \cdot K_{ADS} \cdot C_{\mathcal{R}} \cdot \frac{\mathcal{L}}{1 + K_{ADS} \cdot C_{\mathcal{R}} + K'_D \cdot C_{\mathcal{P}}} \quad 3.23$$

en la que:

$$k_{rq} = k_2 \cdot K_{ADS} \cdot \mathcal{L}$$

Expresando las concentraciones en función de la conversión de CM y sustituyendo en la expresión del balance de materia en el reactor, se obtiene:

$$\frac{dX_{CM}}{d\tau} = \frac{k_{rq} \cdot C_{CM_0} \cdot (1 - X_{CM})}{1 + K_{ADS} \cdot C_{CM_0}(1 - X_{CM}) + K'_D \cdot C_{CM_0} \cdot X_{CM}} \quad 3.24$$

Las Figuras 3.39 y 3.40 y las Tablas 3.28 y 3.29 muestran los resultados del ajuste.

De nuevo parece que el modelo describe bien los resultados experimentales, con buen coeficiente de correlación en todos los casos. Sin embargo, vuelven a aparecer valores de K_{ADS} y K'_D negativos en la HDC de DCM con Pd/C y Pt/C y en la de TCM con todos los catalizadores, lo que carece de sentido físico.

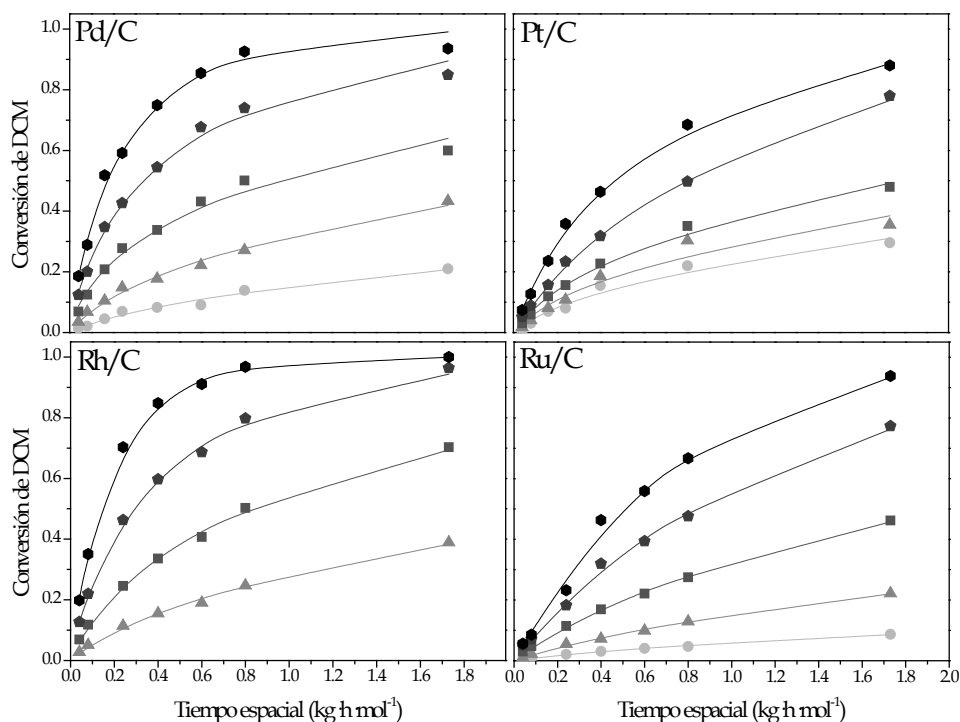


Figura 3.39 X_{CM} vs. τ en la HDC de DCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (◆), y ajuste al modelo cinético LHHW con la reacción de DCM como etapa controlante (—)

Tabla 3.28 Valores de las constantes de la ecuación 3.24 para la HDC de DCM y calidad del ajuste

	Temperatura	$k_{rq} \times 10^{-3}$	$K_{ADS} \times 10^{-3}$	$K'_D \times 10^{-3}$	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^4$
	(°C)	(L · kg ⁻¹ · h ⁻¹)	(L · mol ⁻¹)	(L · mol ⁻¹)		
Pd/C	150	17,55	20,05	687,00	0,995	5,120
	175	31,97	7,73	315,00	0,998	8,900
	200	35,77	-22,45	211,00	0,991	92,400
	225	45,95	-20,25	495,28	0,998	33,949
	250	49,98	-17,49	-8,75	0,999	32,000
Pt/C	150	0,76	-21,04	-6,70	0,990	17,024
	175	0,97	-21,13	-9,74	0,985	39,615
	200	1,19	-21,60	-17,42	0,998	6,820
	225	14,15	-22,16	-21,55	0,997	5,723
	250	38,66	-2,95	16,45	0,999	9,021
Rh/C	175	30,56	26,50	319,00	0,998	3,882
	200	43,30	14,50	138,00	0,999	7,211
	225	93,82	3,01	49,50	0,999	11,939
	250	127,00	1,09	10,60	0,999	5,450
Ru/C	150	1,61	5,93	330,00	0,998	0,171
	175	5,54	23,30	153,00	0,999	0,918
	200	16,61	8,60	72,90	0,999	2,701
	225	21,12	1,56	4,93	0,998	16,029
	250	61,60	27,20	11,70	0,998	40,200

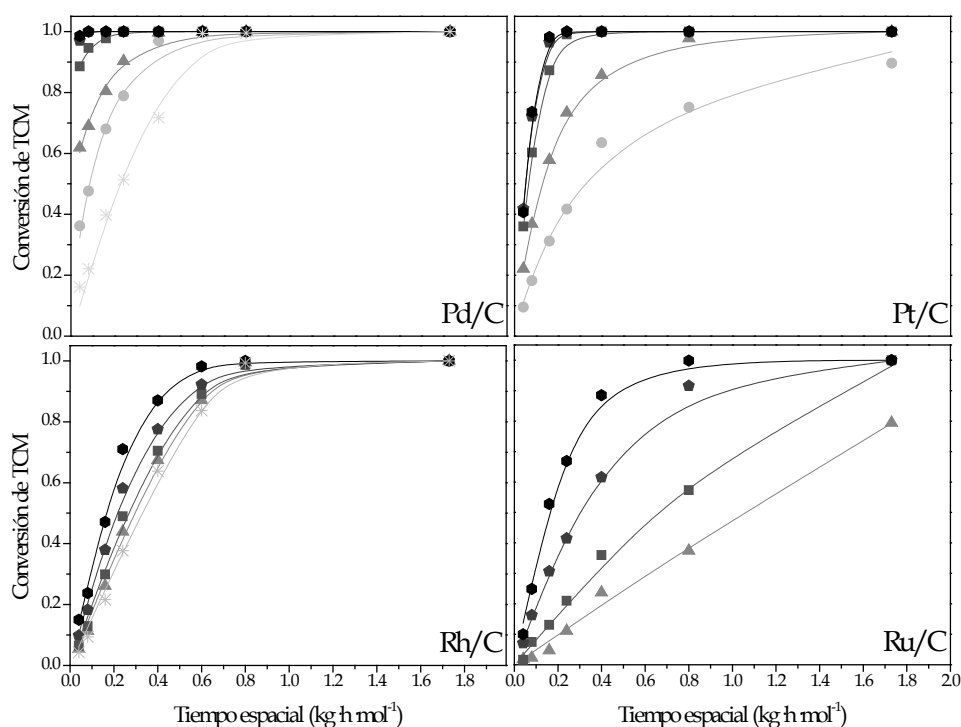


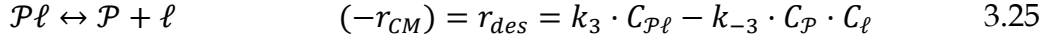
Figura 3.40 X_{CM} vs. τ en la HDC de TCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 125 °C (*), 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (●), y ajuste al modelo cinético LHHW con la reacción de TCM como etapa controlante (—)

Tabla 3.29 Valores de las constantes de la ecuación 3.24 para la HDC de TCM y calidad del ajuste

	Temperatura (°C)	$k_{rq} \times 10^{-4}$ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	$K_{ADS} \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	$K'_D \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^4$
Pd/C	125	3,75	-7,32	-17,45	0,997	126,210
	150	4,94	-18,18	-12,28	0,998	64,086
	175	22,79	-20,23	21,08	0,999	30,645
	200	349,68	-24,50	37,29	0,999	5,271
Pt/C	150	18,48	36,66	126,44	0,997	68,179
	175	16,84	239,90	369,45	0,999	4,024
	200	15,31	-6,75	-13,64	0,999	6,669
	225	6,94	-16,23	-20,01	0,999	0,093
	250	66,72	588,26	123,26	0,999	0,182
Rh/C	150	2,28	5,05	-19,99	0,998	40,837
	175	4,17	-10,23	-20,42	0,999	28,430
	200	30,31	125,39	11,82	0,999	27,868
	225	153,48	547,17	200,61	0,999	19,364
	250	60,33	150,84	43,15	0,999	31,910
Ru/C	175	0,43	-13,49	-21,57	0,996	31,974
	200	0,42	-17,17	-21,47	0,997	39,416
	225	1,67	-13,84	-18,37	0,999	5,797
	250	113,56	298,89	102,84	0,999	29,950

Desorción de productos como etapa controlante

La tercera posibilidad es que la etapa más lenta del proceso sea la desorción de los productos de reacción, si bien esta situación es la menos común de las tres. En ese caso, la velocidad global vendrá dada por:



Suponiendo que esta reacción se encuentra desplazada hacia la formación del producto, el término correspondiente a la reacción inversa puede despreciarse, de modo que la velocidad global queda:

$$(-r_{CM}) = r_{des} = k_3 \cdot C_{\mathcal{P}\ell} \quad 3.26$$

Las otras dos etapas, más rápidas, se consideran en equilibrio:

$$\mathcal{R} + \ell \leftrightarrow \mathcal{R}\ell \quad K_{ADS} = \frac{C_{\mathcal{R}\ell}}{C_{\mathcal{R}} \cdot C_{\ell}} \quad 3.27$$

$$\mathcal{R}\ell \leftrightarrow \mathcal{P}\ell \quad K_{RQ} = \frac{C_{\mathcal{P}\ell}}{C_{\mathcal{R}\ell}} \quad 3.28$$

A partir del balance de centros activos 3.12, y de las expresiones 3.27 y 3.28, la ecuación de velocidad queda:

$$(-r_{CM}) = k_3 \cdot K_{RQ} \cdot K_{ADS} \cdot C_{\mathcal{R}} \cdot \frac{\mathcal{L}}{1 + K_{ADS} \cdot C_{\mathcal{R}} + K_{RQ} \cdot K_{ADS} \cdot C_{\mathcal{R}}} \quad 3.29$$

donde pueden agruparse constantes según:

$$k_{des} = k_3 \cdot K_{RQ} \cdot K_{ADS} \cdot \mathcal{L}$$

$$K_Z = K_{ADS} + K_{RQ} \cdot K_{ADS}$$

Expresando las concentraciones en función de la conversión de CM y sustituyendo en la expresión del balance de materia en el reactor, se obtiene:

$$\frac{dX_{CM}}{d\tau} = \frac{k_{des} \cdot C_{CM_0} \cdot (1 - X_{CM})}{1 + K_Z \cdot C_{CM_0} (1 - X_{CM})} \quad 3.30$$

Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 3.41 y 3.42 y en las Tablas 3.30 y 3.31.

De nuevo, se observa un buen ajuste en todos los casos. Sin embargo, en la HDC de DCM con todos los catalizadores y en la HDC de TCM con Pd/C y Pt/C aparecen constantes negativas, lo que anula la validez del modelo en esos casos.

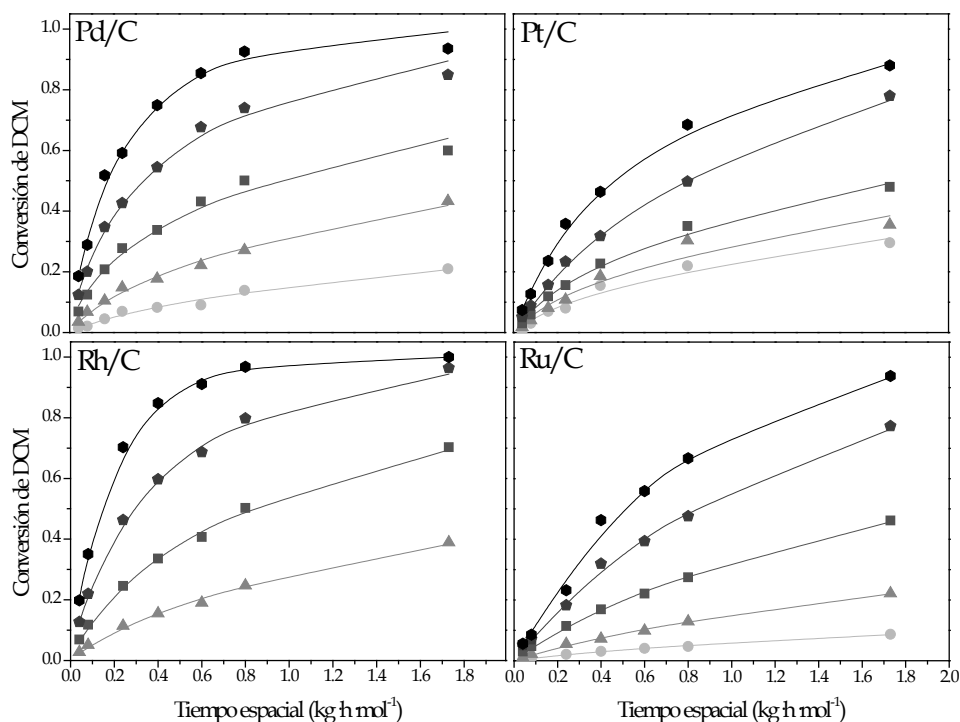


Figura 3.41 X_{CM} vs. τ en la HDC de DCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (⬢), y ajuste al modelo cinético LHHW con la desorción de DCM como etapa controlante (—)

Tabla 3.30 Valores de las constantes de la ecuación 3.30 para la HDC de DCM y calidad del ajuste

	Temperatura (°C)	$k_{des} \times 10^{-3}$ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	$K_Z \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^4$
Pd/C	150	0,48	-20,93	0,993	5,65
	175	2,12	-20,05	0,997	9,54
	200	5,43	-20,80	0,996	36,96
	225	19,73	-17,82	0,998	33,95
	250	53,02	-13,01	0,998	48,41
Pt/C	150	1,50	-17,270	0,852	254,19
	175	1,89	-17,99	0,843	427,24
	200	3,21	-19,33	0,998	6,82
	225	14,66	-8,86	0,998	12,25
	250	22,22	-11,15	0,999	9,02
Rh/C	175	1,99	-19,05	0,998	3,88
	200	8,21	-17,46	0,999	7,21
	225	29,06	-14,40	0,999	11,94
	250	86,15	-7,93	0,999	5,45
Ru/C	150	0,10	-21,19	0,998	0,17
	175	0,80	-18,83	0,998	0,92
	200	3,88	-15,02	0,999	2,70
	225	17,28	-2,76	0,998	16,03
	250	40,38	10,21	0,998	40,22

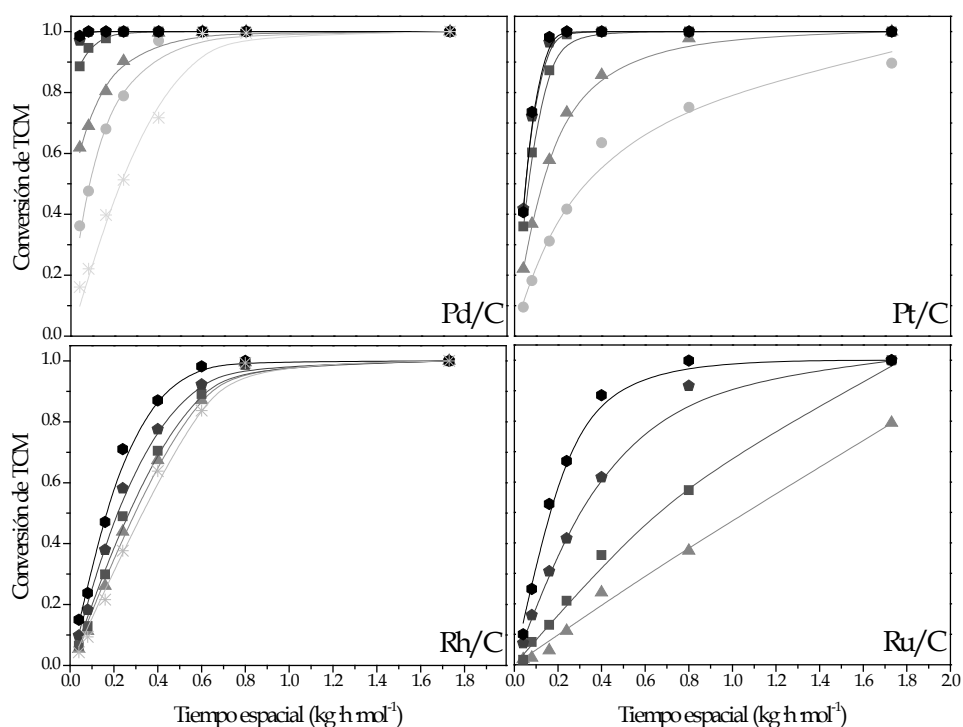


Figura 3.42 X_{CM} vs. τ en la HDC de TCM con Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C: datos experimentales a 125 °C (*), 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250 °C (●), y ajuste al modelo cinético LHHW con la desorción de TCM como etapa controlante (—)

Tabla 3.31 Valores de las constantes de la ecuación 3.30 para la HDC de TCM y calidad del ajuste

	Temperatura (°C)	$k_{des} \times 10^{-4}$ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	$K_Z \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2 \times 10^4$
Pd/C	125	10,01	50,07	0,997	126,34
	150	11,05	-13,20	0,998	64,09
	175	11,69	-21,20	0,999	30,65
	200	34,90	-20,22	0,999	0,71
Pt/C	150	2,76	-13,42	0,997	68,18
	175	9,55	-7,35	0,999	4,02
	200	39,63	17,82	0,999	6,67
	225	69,85	38,03	0,999	0,09
	250	101,92	71,03	0,999	0,18
Rh/C	150	42,66	249,42	0,999	40,84
	175	26,68	125,57	0,999	28,43
	200	19,79	74,15	0,999	27,87
	225	15,31	34,56	0,999	19,36
	250	20,51	36,61	0,999	31,91
Ru/C	175	14,57	273,65	0,996	31,97
	200	12,29	127,31	0,997	39,42
	225	9,60	26,10	0,999	5,80
	250	20,18	34,84	0,999	29,95

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que, en todos los casos, el modelo cinético LHHW describe adecuadamente la cinética del proceso, pero con diferencias en función del catalizador empleado y el CM de partida.

Así, con Pd/C y Pt/C en la HDC de DCM y TCM, la etapa determinante de la velocidad es la adsorción del CM en los centros activos. Esto resulta consistente con la alta capacidad de ambos metales para promover la disociación del hidrógeno y la reacción de HDC, tanto más dada la buena dispersión y la distribución homogénea de la fase activa en el soporte, que facilitan el *spillover* del hidrógeno. Todo esto favorece a la reacción química, que resulta, así, una etapa más rápida que la previa de adsorción. Estos resultados concuerdan con los encontrados por otros autores para la HDC de DCM con otros catalizadores de Pd/CA y Pt/CA (de Pedro et al., 2010; Alvarez-Montero, 2012).

Por su parte, con los catalizadores Rh/C y Ru/C, la menor capacidad hidrogenolizante e hidrodecolorante de estos metales hace que la velocidad de reacción sea menor que la velocidad de la etapa de adsorción, dando tiempo a que se forme una diversidad más amplia de productos con estos catalizadores, como se vio en el apartado 3.2. Así, en la HDC de DCM con ambos catalizadores, la etapa controlante del proceso es la reacción química. Con el catalizador de Rh se comprobó que el modelo que considera la adsorción como etapa controlante también describe bien la cinética del proceso, pero el buen ajuste de los datos a una ecuación cinética de pseudo-primer orden, apunta, en este caso, a la reacción química como etapa controlante. Por el contrario, en la HDC de TCM con Rh/C y Ru/C la velocidad del proceso ya no se ve controlada por la reacción química, sino por la desorción de los productos de reacción. Esto concuerda con el fuerte descenso experimentado en estos casos por el área BET (Tabla 3.17) y la pérdida de masa observadas en los ensayos de TGA de los catalizadores

usados (Figuras 3.28-3.31). Una desorción de productos más lenta favorece la acumulación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador.

Capítulo IV

Hidrodecloración de diclorometano con catalizadores bimetálicos de Pd-Pt sobre carbón activo (Pd-Pt/C)

En base a los resultados obtenidos con los catalizadores monometálicos ensayados en la HDC de CMs, se seleccionaron Pd y Pt como las fases activas con mejor comportamiento. El empleo de catalizadores con ambos metales puede resultar interesante, ya que con Pd se consiguió una conversión de CM a productos no clorados muy alta, y el Pt mostró una gran estabilidad.

En este capítulo se estudiará el comportamiento de una serie de catalizadores bimetálicos Pd-Pt/C en la HDC de DCM, analizando cómo afectan el método de preparación del catalizador, el contenido metálico de cada uno de dichos metales y las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica, proponiendo, así mismo, un esquema de reacción.

4.1 EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO

Se prepararon una serie de catalizadores Pd-Pt/C en los que se varió el contenido metálico, manteniendo fijo el número total de moles de fase activa en cada uno de ellos (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Catalizadores preparados

Catalizador	Contenido metálico nominal	
	(% masa)	(moles/g _{cat})
Pd-0	0 Pd	0 Pd
	1,80 Pt	$9,6 \cdot 10^{-5}$ Pt
Pd-25	0,25 Pd	$2,4 \cdot 10^{-5}$ Pd
	1,34 Pt	$7,2 \cdot 10^{-5}$ Pt
Pd-50	0,50 Pd	$4,8 \cdot 10^{-5}$ Pd
	0,90 Pt	$4,8 \cdot 10^{-5}$ Pt
Pd-80	0,80 Pd	$7,7 \cdot 10^{-5}$ Pd
	0,36 Pt	$1,9 \cdot 10^{-5}$ Pt
Pd-100	1,00 Pd	$9,6 \cdot 10^{-5}$ Pd
	0 Pt	0 Pt

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1.1 Composición química

La Tabla 4.2 recoge los contenidos metálicos determinados por ICP-MS. Como se puede observar, estos valores resultan muy próximos a los nominales calculados a partir de la cantidad de precursor empleada en la impregnación en cada caso.

Tabla 4.2 Contenido metálico de los catalizadores determinado por ICP-MS

Contenido metálico (% masa)		
Pd-0	Pd:	0
	Pt:	1,73
Pd-25	Pd:	0,24
	Pt:	1,27
Pd-50	Pd:	0,45
	Pt:	0,85
Pd-80	Pd:	0,86
	Pt:	0,32
Pd-100	Pd:	0,91
	Pt:	0

4.1.1.2 Análisis textural

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K representadas en la Figura 4.1 se determinaron los valores de superficie específica y volúmenes de poros que se muestran en la Tabla 4.3.

Al igual que los catalizadores monometálicos, se trata de materiales esencialmente microporosos, con una cierta contribución de mesoporos. Todos los catalizadores preparados presentan alta S_{BET} , aunque menor que la de los catalizadores monometálicos estudiados en el capítulo anterior, lo que se debe esencialmente a la distinta estructura porosa del soporte empleado en este caso, un carbón activo de *Merck* con menor área BET (740 m²·g⁻¹). Como se ve, no existen diferencias significativas entre los valores de S_{BET} y volumen de poros de los diferentes catalizadores, por lo que se puede afirmar que el contenido metálico no afecta de manera significativa a las propiedades texturales, dentro de los intervalos empleados.

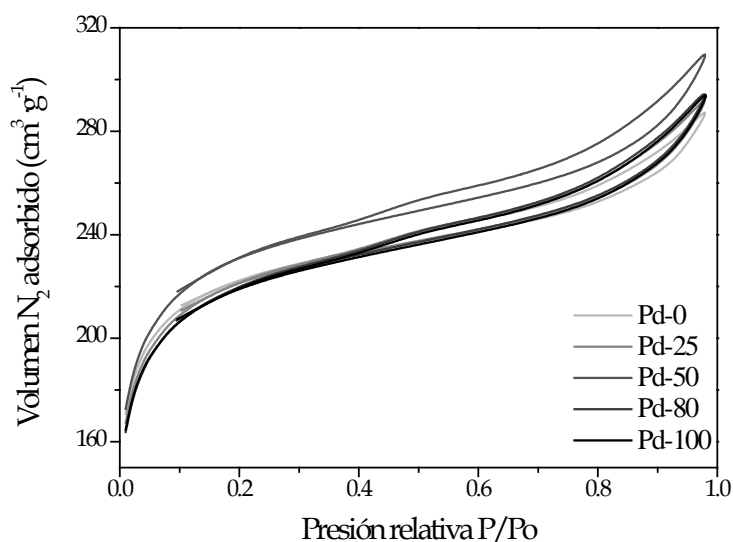


Figura 4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores preparados

Tabla 4.3 Estructura porosa de los catalizadores preparados

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MICROPOROS}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{MESOPORO ESTRECHO}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Pd-0	724	0,31	0,028
Pd-25	723	0,29	0,031
Pd-50	737	0,30	0,035
Pd-80	719	0,28	0,034
Pd-100	716	0,29	0,033

4.1.1.3 Reducción a temperatura programada

La Figura 4.2 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores preparados. En todos los casos se observa un pequeño consumo de H₂ a altas temperaturas (> 600°C), que puede deberse a gasificación parcial del carbón, catalizada por los propios metales, y/o a la interacción del H₂ con los sitios superficiales reactivos del carbón creados a partir de la descomposición de grupos funcionales superficiales durante los ensayos de TPR (de Miguel et al. 2002; Vilella et al., 2005; Alvarez-Montero, 2012).

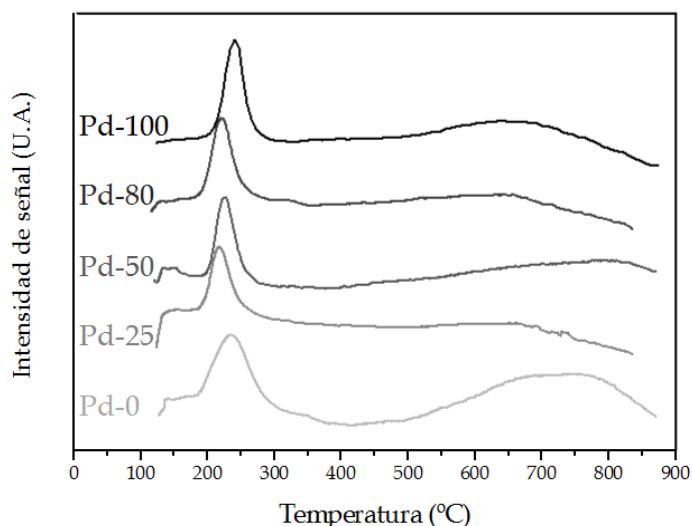


Figura 4.2 Perfiles de TPR de los catalizadores preparados

Todos los catalizadores presentan un único pico de reducción. En el catalizador de Pd (Pd-100), este pico se sitúa alrededor de 227°C, y puede asociarse con la reducción de Pd^{2+} a Pd^0 en un solo paso. Esta temperatura de reducción es mayor que la encontrada en la bibliografía científica para catalizadores preparados con el mismo precursor sobre distintos soportes (Ohnishi et al., 1994; Rieck et al., 1985; Figoli et al. 1995), indicando que la interacción del PdCl_2 con el CA *Merck* es más fuerte que con otros soportes como SiO_2 , La_2O_3 y carbones activos distintos. Alvarez-Montero (2012) observó este pico de reducción del Pd en un catalizador Pd/CA a una temperatura ligeramente superior (233°C), lo que puede indicar pequeñas diferencias en la interacción del precursor con ambos carbones activados. En el catalizador de Pt (Pd-0), el pico de reducción se sitúa a 231°C y se puede relacionar con la reducción de Pt^{2+} a Pt^0 (Silvestre-Albero et al., 2005). Dicha temperatura es ligeramente inferior a la observada por Alvarez-Montero (2012) en un catalizador de Pt soportado sobre un CA diferente.

En los catalizadores bimetálicos (Pd-25, Pd-50 y Pd-80) se observa también un único pico, ahora alrededor de 220°C, lo que parece razonable, ya que las temperaturas de reducción de los precursores de Pd y Pt en los catalizadores monometálicos (Pd-0 y Pd-100) son muy similares. No obstante, no se puede descartar algún tipo de interacción entre ambos

metales (Navarro et al., 2000; Barrio et al., 2003). El pico de reducción en los catalizadores bimetálicos aparece a una temperatura ligeramente inferior que en los monometálicos, indicando que las partículas metálicas deben ser más pequeñas en los primeros, lo que facilita la reducción de las mismas.

4.1.1.4 Dispersión metálica

La Tabla 4.4 recoge los valores de dispersión de la fase metálica en la superficie de los catalizadores reducidos, determinados por quimisorción de CO.

Tabla 4.4 Dispersión metálica de los catalizadores reducidos

Catalizador	Dispersión (%)
Pd-0	17
Pd-25	25
Pd-50	32
Pd-80	36
Pd-100	24

A la vista de los resultados, la fase metálica se encuentra bien dispersa en todos los catalizadores, siendo la dispersión significativamente mayor en los bimetálicos, como ya apuntaba el análisis de los perfiles de TPR. En los catalizadores bimetálicos es común que uno de los metales ayude a la dispersión del otro.

4.1.1.5 Análisis estructural

La Figura 4.3 muestra los difractogramas de DRXP de los catalizadores preparados.

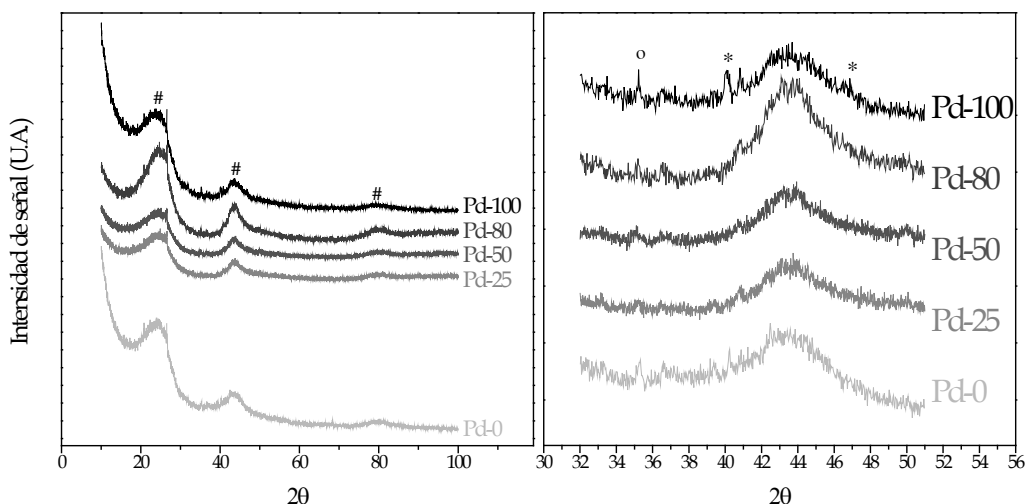


Figura 4.3 Difractogramas de los catalizadores preparados (izquierda) y ampliación de la zona 32-51° (derecha)

Igual que en los catalizadores monometálicos estudiados en el capítulo III, en todos estos difractogramas se aprecian los picos característicos del carbón activo soporte (#). También aparecen pequeños picos debidos a los cloruros de Pd y Pt (O). Sin embargo, en cuanto a los metales, solo se observan indicios de Pd (*) en el perfil del catalizador Pd-100, indicando la existencia de algunas partículas de Pd de mayor tamaño en este catalizador. El hecho de que no aparezcan picos asociados a los metales en los catalizadores que contienen Pt es coherente con los resultados de dispersión obtenidos.

4.1.1.6 Composición superficial

En la Figura 4.4 se muestran los espectros XPS de las regiones 3d del Pd y 4f del Pt de los catalizadores reducidos. A partir de la deconvolución de los mismos se determinó la composición química de las capas más externas de estos sólidos, la cual se resume en la Tabla 4.5.

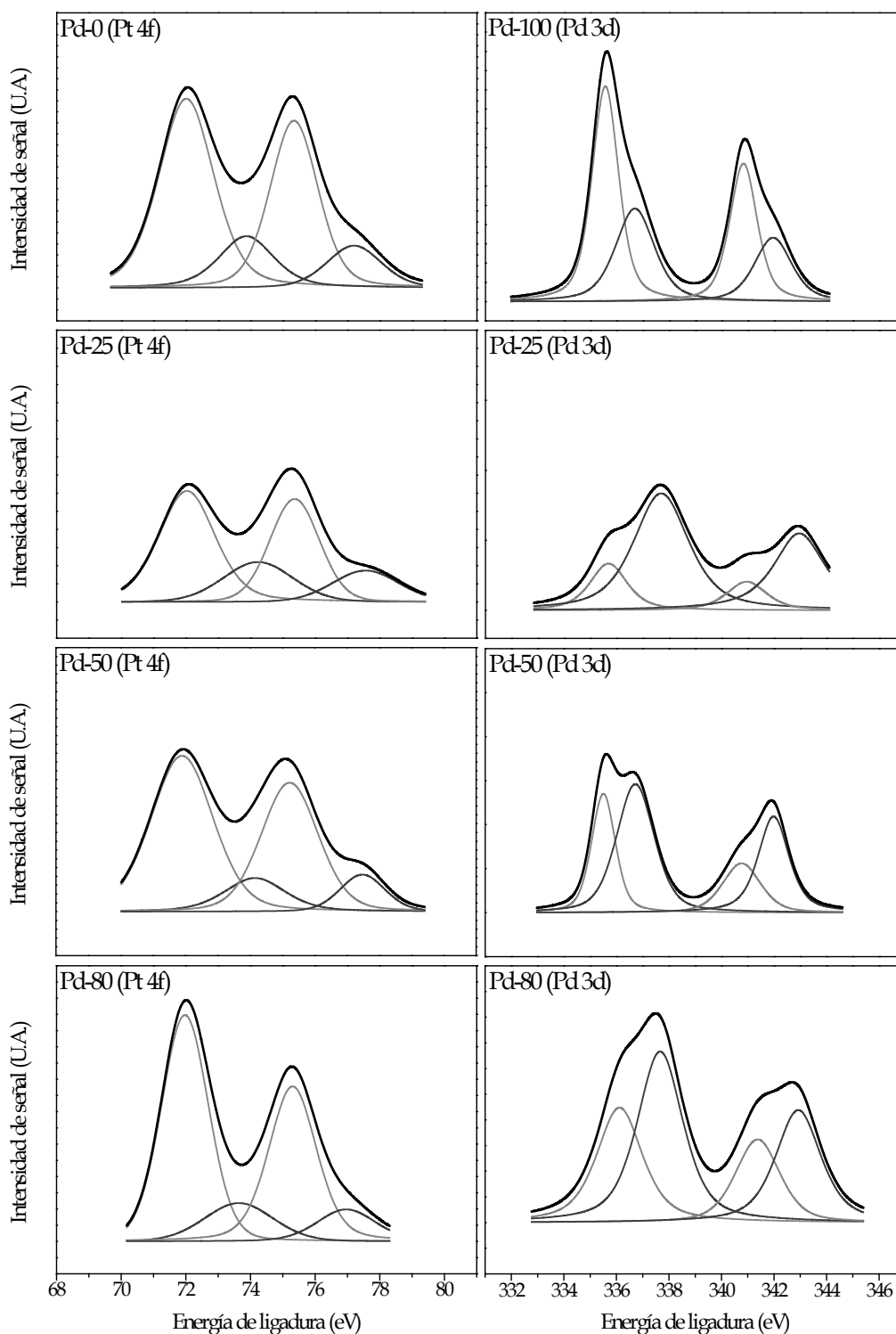


Figura 4.4 Espectros XPS de la región 4f del Pt (izquierda) y de la región 3d del Pd (derecha) de los catalizadores preparados: M^0 (—), M^{n+} (---)

Como se puede observar, con excepción del catalizador Pd-100, la proporción del contenido de metal medido por XPS respecto al total (ICP-MS) se sitúa próxima a la unidad, lo que sugiere que las partículas de Pd y Pt

están distribuidas de manera bastante homogénea por toda la estructura porosa del catalizador, aunque, en general, algo más concentradas sobre la superficie externa o no microporosa (excepto el Pt en Pd-0 y Pd-25). En el catalizador de Pd (Pd-100), las partículas metálicas se depositan muy predominantemente en la superficie externa del catalizador. Parece pues, que la adición de Pt para preparar los catalizadores bimetalicos, conlleva un reparto más homogéneo de las fases metálicas, en consonancia con los resultados de dispersión y TPR.

La relación entre especies cero-valente y electro-deficientes muestra que el Pt se encuentra, predominantemente, en el primero de los estados, al igual que lo observado para el catalizador Pt/C del Capítulo III.

Tabla 4.5 Composición atómica superficial de los catalizadores preparados (%) y distribución de especies metálicas

	Pd _{XPS/ICP}	Pt _{XPS/ICP}	Pd ⁰ (%)	Pd ⁿ⁺ (%)	Pt ⁰ (%)	Pt ⁿ⁺ (%)
Pd-0	-	0,66	-	-	77,99	22,01
Pd-25	1,48	0,64	21,23	78,77	71,00	29,00
Pd-50	1,58	1,34	30,66	69,34	81,55	18,45
Pd-80	1,13	1,52	41,82	58,18	86,03	13,97
Pd-100	11,29	-	57,29	42,71	-	-

4.1.2 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las condiciones de operación empleadas en los ensayos de HDC de DCM fueron las siguientes:

- presión atmosférica
- caudal total de alimentación: 100 cm³N min⁻¹
- relación molar H₂/DCM = 100
- concentración inicial de DCM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: 0,6 kg · h mol⁻¹
- temperatura de reacción: 150-200°C

Todos los catalizadores se redujeron *in situ* a 250°C antes de la reacción, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de conversión de DCM, selectividad y declaración global obtenidos con los diferentes catalizadores. En todos los casos se observa un aumento importante de la conversión con la temperatura de reacción, dentro del intervalo relativamente estrecho ensayado (50°C). A partir de un 0,5 % de Pd se produce C₂H₆, además de MCM y CH₄. Este último resulta siempre, con mucho, el producto de reacción mayoritario. La presencia conjunta de los dos metales manifiesta un efecto sinérgico sobre la actividad, que parece tanto más apreciable cuando ambos están en proporciones similares. Dicho efecto se observa no solo en términos de conversión de DCM, sino también de declaración global.

Tabla 4.6 Actividad de los catalizadores bimetálicos Pd-Pt/C en función del contenido metálico a diferentes temperaturas de reacción

	Temperatura (°C)	Conversión de DCM (%)	Selectividad (%)			Declaración global (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	MCM	
Pd-0	150	9,0	79,2		20,8	8,1
	175	19,0	80,3		19,7	17,1
	200	37,5	83,2		16,8	34,3
Pd-25	150	12,3	85,8		14,2	11,4
	175	27,8	87,9		12,1	26,1
	200	48,6	90,2		9,8	46,2
Pd-50	150	15,6	88,2		11,8	14,7
	175	34,5	90,5		9,6	32,8
	200	60,9	92,2	0,6	7,2	58,7
Pd-80	150	21,9	83,2	2,4	14,4	20,3
	175	33,8	85,4	3,2	11,5	31,9
	200	52,7	86,7	5,0	8,4	50,5
Pd-100	150	12,7	80,7	1,6	17,7	11,6
	175	22,3	80,7	4,5	14,8	20,6
	200	43,5	80,2	8,0	11,9	40,9

Los catalizadores más activos (Pd-50 y Pd-80), son también los que presentan los valores más altos de dispersión (Tabla 4.4). En estudios anteriores de HDC de CMs con catalizadores metálicos soportados sobre CA

(Alvarez-Montero 2010B; Alvarez-Montero 2011) se observó que los catalizadores de Pd más activos eran los que contenían una mayor proporción de metal en estado electro-deficiente, mientras que en los catalizadores de Pt la actividad era mayor al aumentar la proporción de la especie cero-valente. Esta circunstancia, de una alta proporción de Pt^0 y una mayor cantidad relativa de Pd^{n+} se da en los catalizadores bimetálicos más activos.

En el Capítulo III se vio que con el catalizador monometálico de Pd (Pd/C), la selectividad a CH_4 disminuía al aumentar la temperatura de reacción, debido a la formación de otros hidrocarburos, mientras que con el de Pt (Pt/C) ocurría lo contrario. La serie de catalizadores bimetálicos de Pd-Pt ahora ensayados (Pd-25, Pd-50 y Pd-80), así como el catalizador de Pt (Pd-0) muestran un comportamiento acorde con Pt/C en cuanto a la variación de la selectividad a CH_4 con la temperatura, mientras que en el catalizador Pd-100, con Pd como única fase activa, la selectividad a CH_4 se mantiene prácticamente invariable con la temperatura de reacción, formándose más C_2H_6 en su lugar.

Un mayor contenido de Pd, conduce, como se ha visto, a la formación de C_2H_6 en mayor proporción. Este comportamiento también concuerda con el encontrado para los catalizadores monometálicos en el Capítulo III, donde se observó que en la HDC de DCM con Pt/C únicamente se obtenían CH_4 y MCM, mientras que con Pd/C se obtuvieron CH_4 , MCM, C_2H_6 , y pequeñas cantidades de C_3H_8 a las temperaturas más elevadas. Como se explicó en dicho capítulo, la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono está favorecida por una mayor proporción de especies M^{n+} respecto a M^0 en el catalizador, y a una menor dispersión y distribución más heterogénea de la fase activa. En los catalizadores Pd-50 y Pd-80 la proporción de Pd^{n+} es mayor que la de Pd^0 , y en Pd-100, además, la dispersión es menor y las partículas metálicas están distribuidas principalmente en la superficie del catalizador (Tabla 4.5).

En cuanto a la estabilidad demostrada por estos catalizadores, la Figura 4.5 muestra los resultados obtenidos en ensayos a 120 h. Como puede verse, el catalizador de Pt (Pd-0) sufrió una pequeña pérdida de actividad en las primeras horas de operación, pero mantuvo después una conversión de DCM prácticamente constante. El resto de catalizadores también sufrieron esa caída inicial, más pronunciada, después de la cual siguieron mostrando una ligera desactivación con el tiempo de operación, aunque menos acusada que la observada para el catalizador Pd/C en la misma reacción (Figura 3.12), presentando un comportamiento intermedio en cuanto a la estabilidad con respecto a los catalizadores monometálicos de Pd y Pt.

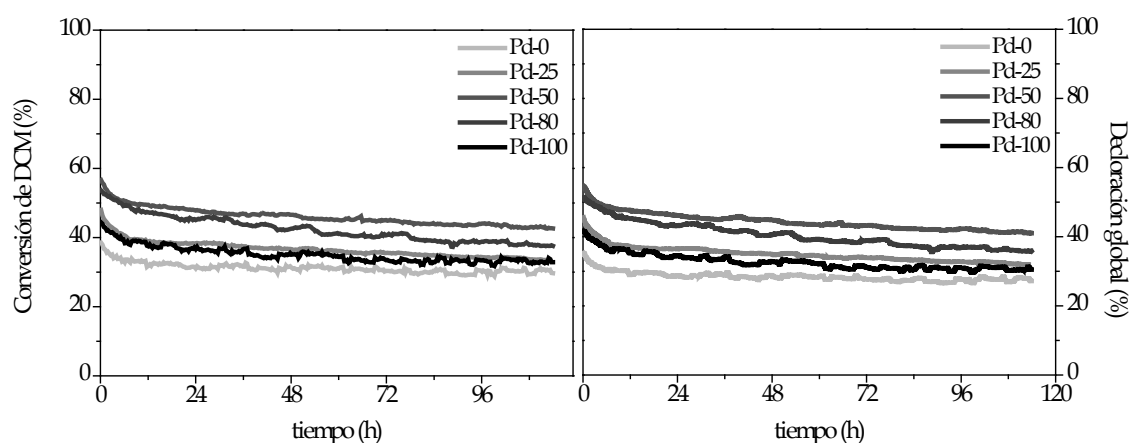


Figura 4.5 Comportamiento de los catalizadores con el tiempo en operación ($\tau=0,6 \text{ kg h mol}^{-1}$; $T=200^{\circ}\text{C}$)

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador Pd-50 para un estudio de actividad en mayor profundidad, ya que con él se obtuvieron los mejores resultados de conversión de DCM y selectividad a productos de reacción no clorados, o sea declaración global.

4.2 ANÁLISIS DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

Previo al estudio detallado de la actividad del catalizador Pd-50, se llevó a cabo un análisis discriminatorio del método de preparación del mismo. Para ello se preparó un catalizador bimetálico con 0,5 % de Pd y 0,9 % de Pt, mediante tres procedimientos diferentes: co-impregnación (catalizador

Pd-50), impregnación secuencial añadiendo primero el Pd (Pd-50-1) e impregnación secuencial añadiendo primero el Pt (Pd-50-2), y se estudió la actividad en la HDC de DCM. La reducción de los tres catalizadores se realizó a 250°C.

Las condiciones de operación empleadas en este estudio fueron:

- presión atmosférica
- caudal total de alimentación: 100 cm³N min⁻¹
- relación molar H₂/DCM = 100
- concentración inicial de DCM = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: 0,6 kg h mol⁻¹
- temperatura de reacción: 150-200°C

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos para la conversión de DCM y la selectividad a productos con los tres catalizadores.

Tabla 4.7 Resultados obtenidos con los catalizadores bimetalicos Pd-Pt/C preparados por distintos procedimientos

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión de DCM (%)	Selectividad (%)		
			CH ₄	C ₂ H ₄	MCM
Pd-50	150	15,6	88,2		11,8
	175	34,5	90,5		9,6
	200	60,9	92,2	0,6	7,2
Pd-50-1	150	19,4	88,0		12,1
	175	33,9	90,2	0,2	9,6
	200	56,1	92,1	0,8	7,1
Pd-50-2	150	17,4	87,7		12,3
	175	33,6	90,3		9,8
	200	54,6	92,6		7,4

Como se puede observar, no existen diferencias significativas en cuanto a la conversión de DCM ni en lo que se refiere a la distribución de productos.

En lo que sigue, se trabaja con el catalizador preparado por co-impregnación (Pd-50) para estudiar el efecto de las variables de operación

sobre la actividad catalítica, dada la mayor simplicidad de este método de preparación.

4.2.1 SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN

Como se observó con anterioridad, la relación M^0/M^{n+} tiene un efecto importante sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en la HDC. La proporción de especies con distinto estado de oxidación puede modularse en alguna medida actuando sobre la temperatura de reducción del catalizador. En este sentido, se realizaron distintos ensayos variando dicha temperatura entre 150 y 400°C. En todos los casos, la reducción se llevó a cabo en corriente de hidrógeno ($50 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$) a presión atmosférica, calentando $10^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura de reducción, y manteniendo esta durante 2 h, tal como se describió en el Capítulo II.

La actividad de los catalizadores resultantes se evaluó en las mismas condiciones de operación empleadas para los experimentos de la Tabla 4.7, ampliando el intervalo para la temperatura de reacción hasta 250°C. Los resultados de actividad se recogen en la Tabla 4.8.

Como se puede observar, excepto a la temperatura de reacción más baja, la conversión de DCM es máxima con el catalizador reducido a 200°C. A partir de unos 300°C, un aumento de la temperatura de reducción del catalizador muestra un moderado efecto negativo sobre la conversión de DCM y el grado de decloración, con un aumento de la selectividad a MCM. Al aumentar la temperatura de reducción, se favorece la sinterización metálica, lo que explicaría el peor comportamiento del catalizador.

Tabla 4.8 Resultados de la HDC de DCM con el catalizador Pd-50 reducido a distintas temperaturas

T _{reducción} (°C)	T _{reacción} (°C)	Conversión de DCM (%)	CH ₄	Selectividad (%)			MCM	Dechloración (%)
150	125	10,91	85,36				14,64	10,1
	150	20,60	87,99				12,01	19,4
	175	41,96	90,59				9,41	40,0
	200	67,55	92,35	0,62			7,03	65,2
	225	87,85	93,87	0,70			5,43	85,5
	250	97,05	94,41	0,80	0,16		4,63	94,8
200	125	11,88	86,00				14,00	11,0
	150	24,04	88,38				11,62	22,6
	175	44,88	90,90				9,10	42,8
	200	69,70	92,60	0,55			6,85	67,3
	225	89,48	94,09	0,67			5,23	87,1
	250	98,01	94,71	0,83			4,46	95,8
250	125	12,95	85,37				14,63	12,0
	150	22,34	87,99				12,01	21,0
	175	42,75	90,62				9,38	40,7
	200	67,51	92,27	0,57			7,15	65,1
	225	86,05	93,84	0,72			5,44	83,7
	250	96,40	94,68	0,87			4,46	94,3
300	125	11,42	83,06				16,94	10,5
	150	20,09	85,62				14,38	18,6
	175	37,73	88,38				11,62	35,5
	200	61,54	90,23	0,81			8,95	58,8
	225	84,34	92,19	1,00			6,81	81,5
	250	96,28	93,61	1,13			5,26	93,7
350	125	9,50	79,13				20,87	8,5
	150	18,46	81,96				18,04	16,8
	175	31,52	85,15				14,85	29,2
	200	54,93	87,51	0,87			11,62	51,7
	225	79,46	90,11	1,14			8,75	76,0
	250	93,70	92,23	1,27			6,50	90,7
400	125	9,04	75,95				24,05	8,0
	150	13,87	79,42				20,58	12,4
	175	29,20	82,84				17,16	26,7
	200	51,41	85,76	0,64			13,60	47,9
	225	76,49	88,67	0,86			10,47	72,5
	250	92,28	91,15	0,98			7,87	88,6

En base a estos resultados, el estudio del efecto de las condiciones de operación en la HDC de DCM se realiza con el catalizador reducido a 250°C.

4.3 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Se ha analizado el efecto de las siguientes condiciones de operación en la HDC de DCM: relación molar H_2/DCM (25-200), concentración inicial de DCM (1.000-3.000 ppm_v), tiempo espacial (0,08-2,50 kg·h·mol⁻¹) y temperatura (125-250°C). La presión se mantuvo siempre en 1 atm. Y el caudal de la corriente gaseosa de entrada al reactor en 100 cm³N min⁻¹.

4.3.1 RELACIÓN MOLAR H_2/DCM

La relación molar H_2/DCM influye tanto en la conversión de DCM alcanzada como en la selectividad a los productos de reacción (Choi et al., 1996; Prati y Rossi, 1999; Bae et al., 2001; Aristizabal et al., 2004; López et al., 2006; Garetto et al., 2009), por lo que es una variable importante en la HDC. El estudio del efecto de esta variable se realizó a un tiempo espacial de 0,6 kg·h·mol⁻¹ y una concentración inicial de DCM de 1000 ppm_v, variando dicha relación molar entre 25 y 200 (v/v). Se ensayaron temperaturas de reacción entre 125 y 250°C.

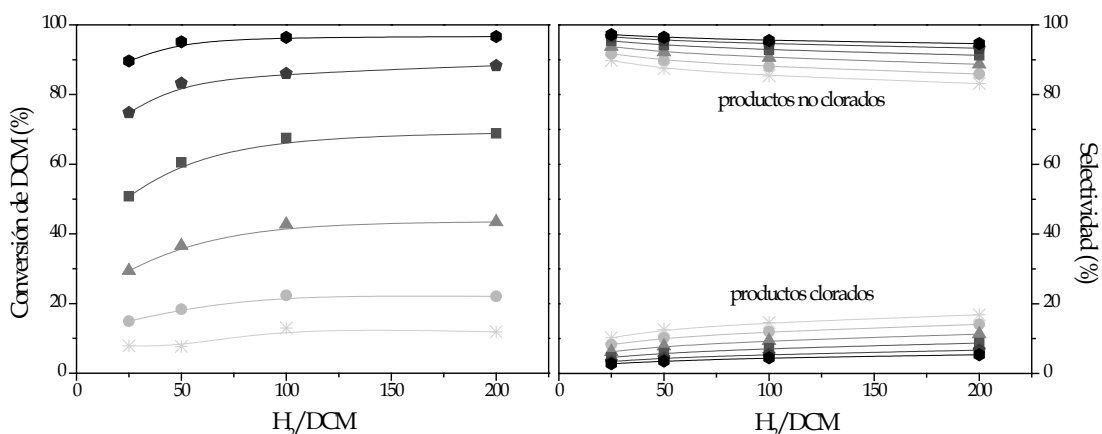


Figura 4.6 Efecto de la relación molar H_2/DCM en la HDC de DCM con el catalizador Pd-50, a distintas temperaturas de reacción: 125°C (*), 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250°C (●)

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.6. Como se puede observar, un incremento en la proporción H_2/DCM dentro del intervalo ensayado no produce un efecto sustancial sobre la conversión de DCM, sobre todo a partir de ≈ 50 . Otro tanto cabe señalar con respecto a la selectividad a

MCM y, por tanto, al nivel de decloración conseguido, aspecto este fundamental como objetivo del proceso.

4.3.2 CONCENTRACIÓN DE DCM EN LA CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN

La aplicación potencial de la HDC al tratamiento de efluentes gaseosos industriales contaminados con CMs debe contemplar su eficacia dentro de un intervalo de concentraciones de contaminante que pueda resultar representativo de posibles situaciones reales. En este estudio, dicha concentración se ensayó entre 1.000 y 3.000 ppm_v, siempre a un tiempo espacial de 0,6 kg · h mol⁻¹ y una relación molar H₂/DCM de 50, operando a temperaturas entre 125 y 250°C.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.7, donde se puede observar que la variación de la concentración inicial de DCM no muestra, dentro del intervalo ensayado, un efecto significativo sobre la actividad del catalizador, hasta una temperatura en torno a 200°C, a partir de la cual se aprecia un descenso de la conversión de DCM a medida que se reduce su concentración de entrada. La selectividad a productos no clorados, y por tanto el grado de decloración, no sufre variaciones significativas.

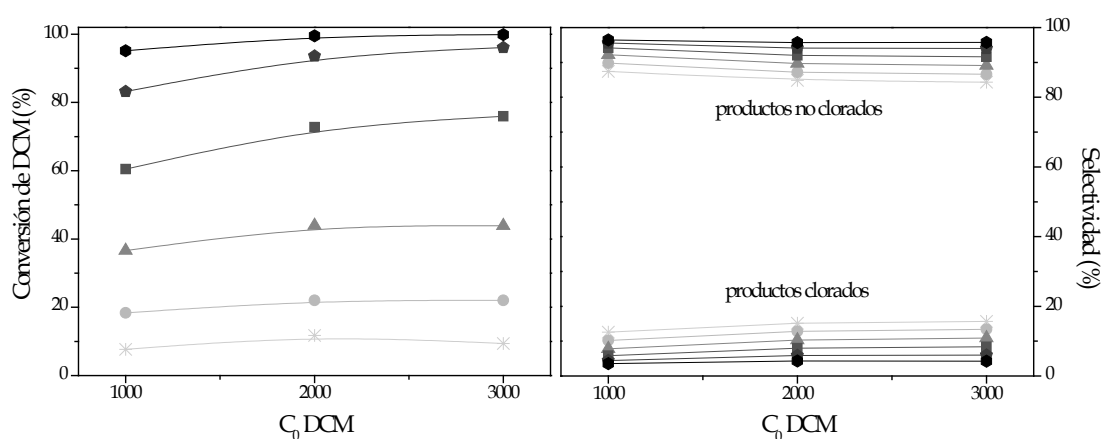


Figura 4.7 Efecto de la concentración inicial de DCM en la actividad HDC de DCM con el catalizador Pd-50, a distintas temperaturas: 125°C (*), 150°C (●), 175°C (▲), 200°C (■), 225°C (◆) y 250°C (●)

4.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO ESPACIAL

El efecto de estas dos variables determinantes se estudió a una relación molar H_2/DCM de 50 y una concentración de DCM de 1000 ppm_v en la alimentación, cubriendo un intervalo de 0,08 a 2,5 kg h mol⁻¹, a temperaturas entre 125 y 250°C. Los resultados se recogen en la Tabla 4.9.

Como se puede observar, la conversión de DCM aumenta de forma muy significativa hasta un tiempo espacial en torno a 0,6 kg h mol⁻¹, a partir del cual el efecto se modera. Sin embargo, las selectividades a los distintos productos de reacción no varían prácticamente en todo el intervalo de tiempo espacial, a ninguna de las temperaturas ensayadas. A la temperatura y tiempo espacial más altos se consiguió más de un 96% de decloración global, la cual fue completa a 250°C y un tiempo espacial de 1,73 kg h mol⁻¹.

Tabla 4.9 Resultados de la HDC de DCM con el catalizador Pd-50 a distintos tiempos espaciales y temperaturas de reacción

τ (kg h mol ⁻¹)	$T_{\text{reacción}}$ (°C)	Conversión de DCM (%)	Selectividad (%)				Decloración (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	MCM	
0,08	125	0,26	87,62			12,38	0,2
	150	1,46	90,93			9,07	1,4
	175	5,27	92,79			7,21	5,1
	200	13,58	92,34	2,28		5,38	13,2
	225	25,93	92,98	2,73		4,30	25,4
	250	40,65	92,73	3,07	0,65	3,56	39,9
0,16	125	3,35	88,45			11,55	3,2
	150	7,06	90,81			9,19	6,7
	175	13,51	92,66			7,34	13,0
	200	27,79	92,23	2,23		5,54	27,0
	225	44,28	93,09	2,64		4,27	43,3
	250	61,93	92,91	3,06	0,60	3,44	60,9
0,24	125	5,12	87,98			12,06	4,8
	150	11,40	88,69			11,31	10,8
	175	21,34	91,25			8,75	20,4
	200	35,17	92,79	0,64		6,57	34,0
	225	55,25	94,20	0,76		5,05	53,9
	250	74,79	95,12	0,87		4,01	73,3

Tabla 4.9 Resultados de la HDC de DCM con el catalizador Pd-50 a distintos tiempos espaciales y temperaturas de reacción (Continuación)

τ (kg h mol ⁻¹)	T _{reacción} (°C)	Conversión de DCM (%)	Selectividad (%)				Decloración (%)
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	MCM	
0,40	125	7,77	87,80			12,20	7,3
	150	14,92	90,29			9,71	14,2
	175	28,87	91,31	1,12		7,57	27,8
	200	50,15	92,62	1,66		5,72	48,7
	225	71,44	93,50	2,04		4,46	69,8
	250	88,04	93,68	2,26	0,33	3,73	86,4
0,60	125	10,68	87,42			12,58	10,0
	150	18,36	89,82			10,18	17,4
	175	38,60	91,28	0,94		7,78	37,1
	200	60,51	92,77	1,41		5,82	58,7
	225	83,24	93,80	1,79		4,42	81,4
	250	95,14	93,97	2,09	0,38	3,56	93,4
0,80	125	14,99	87,44			12,56	14,0
	150	23,35	90,01			9,99	22,2
	175	49,06	91,33	1,02		7,65	47,2
	200	66,16	92,78	1,50		5,72	64,3
	225	88,46	93,98	1,81		4,21	86,6
	250	97,83	94,58	2,09		3,34	96,2
1,73	125	20,53	86,62			13,38	19,2
	150	34,31	88,80			11,20	32,4
	175	60,93	90,49	0,82		8,70	58,3
	200	88,82	92,57	1,12		6,31	86,0
	225	99,24	94,30	1,45		4,25	97,1
	250	100,00	95,13	1,91	0,17	2,78	98,6
2,50	125	21,09	87,14			12,86	19,7
	150	36,00	89,11			10,89	34,0
	175	64,80	90,77	0,94		8,29	62,1
	200	92,51	92,89	1,24		5,87	89,8
	225	100,00	94,39	1,62		4,00	98,0
	250	100,00	95,26	1,93		2,81	98,6

Siguiendo el mismo tratamiento que el expuesto en el Capítulo III, a partir de las curvas de distribución de productos frente al tiempo espacial se puede establecer el mecanismo de reacción. La Figura 4.8 muestra, a título de ejemplo, dichas curvas, a 250°C. A partir de esta Figura se deduce que todos los productos de reacción son primarios, como ocurría con los catalizadores monometálicos Pd/C y Pt/C.

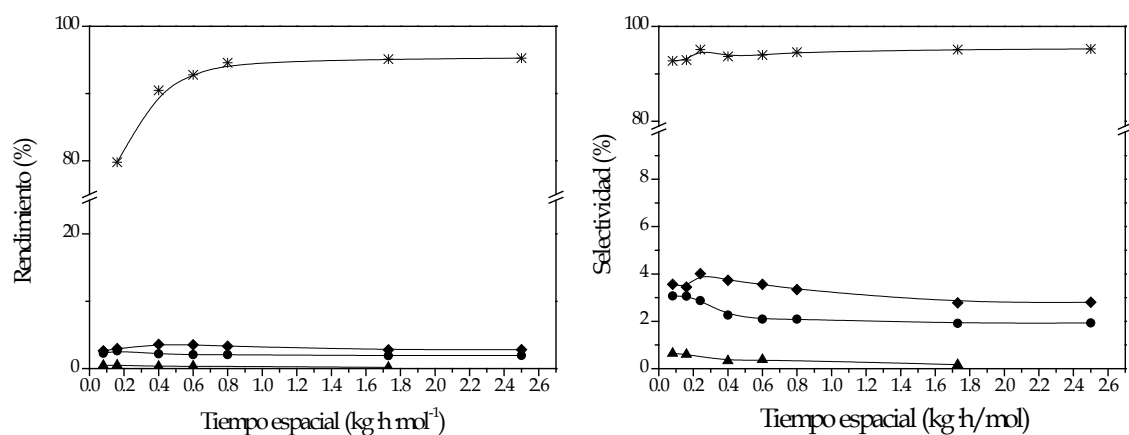


Figura 4.8 Evolución del rendimiento y la selectividad a productos de reacción con el tiempo espacial en la HDC de DCM con el catalizador Pd-50 a 250°C: CH₄ (*), C₂H₆ (●), C₃H₈ (▲), MCM (◆)

Capítulo V

Hidrodecloración de diclorometano con catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt soportados sobre zirconias

En este capítulo se estudia la actividad de una serie de catalizadores mono y bimetálicos de Pd y Pt soportados sobre zirconias modificadas, en la HDC de DCM, comparando su comportamiento con el mostrado por los catalizadores soportados en CA, a fin de conocer mejor el papel que juegan sobre la estabilidad catalítica tanto el tamaño de las partículas metálicas como la dispersión de las mismas sobre el soporte.

En la preparación de los catalizadores objeto de estudio en este capítulo se emplearon dos soportes basados en óxidos de zirconio. El primero de estos soportes, $\text{SO}_2^{4-}/\text{ZrO}_2$ (ZS) tiene un S_{BET} de $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poros de $0,179 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y un contenido en S del 2,2 % (m/m) (Grau et al., 2001; Busto et al., 2011); y el segundo, WO_3/ZrO_2 (ZW), un S_{BET} de $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poros de $0,120 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y un contenido en W del 15 % (m/m) (Grau et al., 2001; Busto et al., 2008; Busto et al., 2010). Distintos autores han tratado de encontrar la estructura exacta de estos materiales usando diferentes técnicas espectroscópicas, habiendo sido propuestos múltiples modelos hasta la fecha, pero sin unanimidad (Patil et al., 2011).

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En primer lugar, se analizaron las características de los catalizadores, en cuanto a su composición global y superficial, estructura porosa, dispersión de la fase activa y estructura cristalina.

5.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los análisis de ICP-MS (Tabla 5.1) confirman que los contenidos de Pd y Pt no se modificaron tras la calcinación y la reducción de los catalizadores, siendo en todos los casos próximos al contenido nominal calculado a partir de la cantidad de precursor impregnada en cada caso.

Tabla 5.1 Contenido metálico medido por ICP-MS: catalizador fresco (FR), catalizador calcinado y reducido (CAL-RED)

Catalizador	Contenido metálico (%)		Catalizador	Contenido metálico (%)	
Pd/ZS	FR	0,49	Pd/ZW	FR	0,49
	CAL-RED	0,48		CAL-RED	0,45
Pt/ZS	FR	0,47	Pt/ZW	FR	0,48
	CAL-RED	0,46		CAL-RED	0,47
Pd-Pt/ZS	FR	Pd: 0,17	Pd-Pt/ZW	FR	Pd: 0,16
		Pt: 0,33			Pt: 0,32
	CAL-RED	Pd: 0,16		CAL-RED	Pd: 0,15
		Pt: 0,32			Pt: 0,31

5.1.2 ESTRUCTURA POROSA

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K están representadas en la Figura 5.1. En todos los casos, estas isotermas se aproximan al tipo IV de la clasificación de la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos, con una baja contribución de microporos, dada la reducida cantidad de N_2 adsorbido a bajas P/P_0 .

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de S_{BET} y volumen de poros de los catalizadores. Entre los catalizadores preparados con el mismo soporte no se observan diferencias significativas de S_{BET} y volumen de poros, por lo que la incorporación de la fase activa, en el rango utilizado, no parece afectar a la estructura porosa de los catalizadores, que responde, básicamente a la del soporte empleado en cada caso.

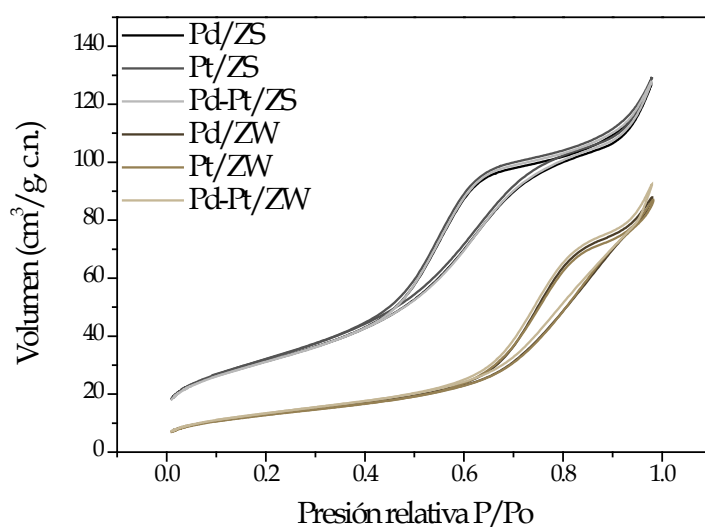


Figura 5.1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K

Tabla 5.2 Estructura porosa de los catalizadores

	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumen de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Pd/ZS	113	0,173
Pt/ZS	116	0,176
Pd-Pt/ZS	112	0,175
Pd/ZW	48	0,122
Pt/ZW	47	0,119
Pd-Pt/ZW	49	0,121

5.1.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

La Figura 5.2 muestra los perfiles TPR de los catalizadores. Como se puede observar, en los correspondientes a la serie ZS solo aparecen los picos asociados a la reducción de las especies metálicas, Pd y Pt. Así, el catalizador Pd/ZS genera un pico centrado a 102°C, con un hombro a 116°C, debido a la reducción del Pd, mientras que Pt/ZS muestra un pico en 166°C, asociado con la reducción del Pt. La mayor temperatura de reducción del catalizador de Pt parece indicar una mayor interacción del metal con el soporte. Cabría esperar encontrar ambos picos en el catalizador bimetalico Pd-Pt/ZS. Sin embargo, únicamente aparece un pico, alrededor de 116°C, lo que sugiere algún tipo de interacción entre los dos metales (Navarro et al., 2000; Barrio et al., 2003).

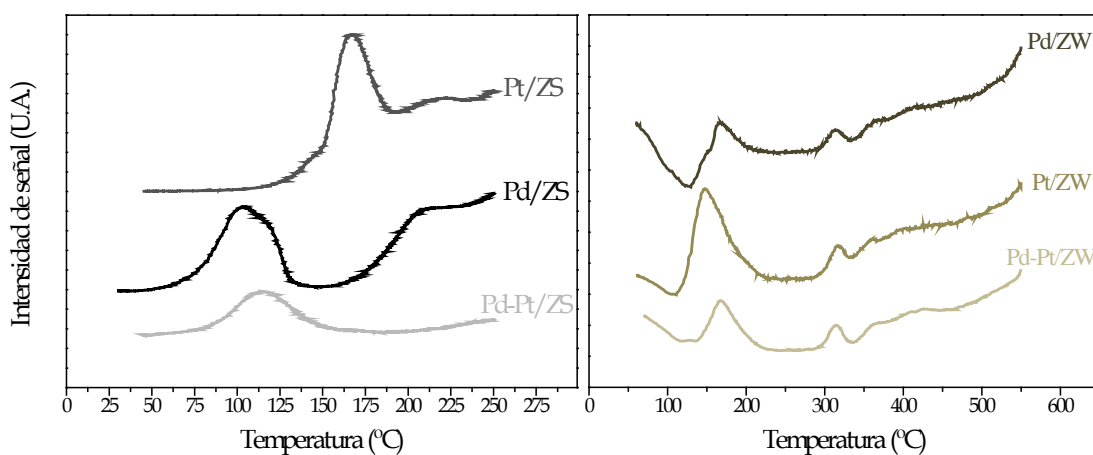


Figura 5.2 Perfiles de TPR de los catalizadores de las series ZS y ZW

Los perfiles de los catalizadores soportados sobre ZW, muestran un mayor número de picos, lo que sugiere que las partículas metálicas deben estar distribuidas de manera más heterogénea. Los picos situados en torno a 300°C se deben a la reducción del óxido de wolframio (Vaudagna et al., 1997). Cabe señalar la existencia de un pico negativo centrado en torno a 110°C y 130°C, más acentuado en el catalizador de Pd, que puede deberse a la desorción de hidrógeno proveniente de hidruros de paladio (Fuente et al., 2001; Arcoya et al., 1997; Gómez-Sainero, 2002), lo que sugiere la reducción

de parte del Pd a baja temperatura. El hecho de que el catalizador Pd/ZS no muestre evidencias de la descomposición de estos hidruros en su curva TPR, indica una mayor interacción y una distribución más uniforme de las partículas de metal en el soporte.

5.1.4 COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

La Tabla 5.3 recoge la concentración másica superficial de Pd y Pt, medida por XPS. Como se puede observar, en los catalizadores monometálicos Pt/ZS y Pt/ZW es ligeramente superior a la concentración global medida por ICP-MS (0,5%), mientras que en los catalizadores con Pd (Pd/ZS, Pd/ZW, Pd-Pt/ZS y Pd-Pt/ZW) las diferencias son, en general, más acusadas. En Pd-Pt/ZS, las concentraciones superficiales de Pd y Pt medidas por XPS son considerablemente mayores que los correspondientes contenidos metálicos globales, lo que indica que las partículas metálicas se localizan mayoritariamente en la superficie externa.

Tabla 5.3 Concentración másica superficial (XPS) y relación atómica Pt^0/Pt^{n+} en la superficie de los catalizadores

Catalizador	Pd (%)	Pt (%)	Pt^0/Pt^{n+}
Pd/ZS	0,8	-	-
Pt/ZS	-	0,6	3,0
Pd-Pt/ZS	1,0	0,7	4,8
Pd/ZW	0,7	-	-
Pt/ZW	-	0,6	7,9
Pd-Pt/ZW	0,6	0,3	4,3

La Tabla 5.3 también recoge la relación atómica entre las especies de platino obtenidas al deconvolucionar los espectros XPS de los catalizadores. En el caso del paladio, dicha relación no pudo obtenerse porque los espectros XPS del Pd $3d_{5/2}$ y del Zr $3p_{3/2}$ se superponen. Como se puede ver, en todos los casos el platino se encuentra predominantemente en estado cero-valente (Pt^0), como consecuencia de la etapa de reducción, lo que ya se observó en los catalizadores preparados con CA como soporte (Capítulos III y IV).

5.1.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Los espectros de DRXP de los catalizadores se representan en la Figura 5.3. Todos los difractogramas muestran los picos principales del ZrO_2 monoclínico (+) y tetragonal (#) (Aristizábal et al., 2004; Garrido Pedrosa et al., 2008). En los catalizadores soportados sobre ZW (Figura 5.3 B), además, se pueden observar los principales picos asociados al WO_3 monoclínico (o).

Los picos asociados a los óxidos de paladio y platino no se observan en ninguno de los difractogramas, ya sea por la ausencia de dichos óxidos o porque sus partículas sean demasiado pequeñas o no cristalinas. De acuerdo con los resultados de XPS (Tabla 5.3), parece que, al menos el platino en su forma oxidada, se encuentra en cantidades muy pequeñas en estos catalizadores.

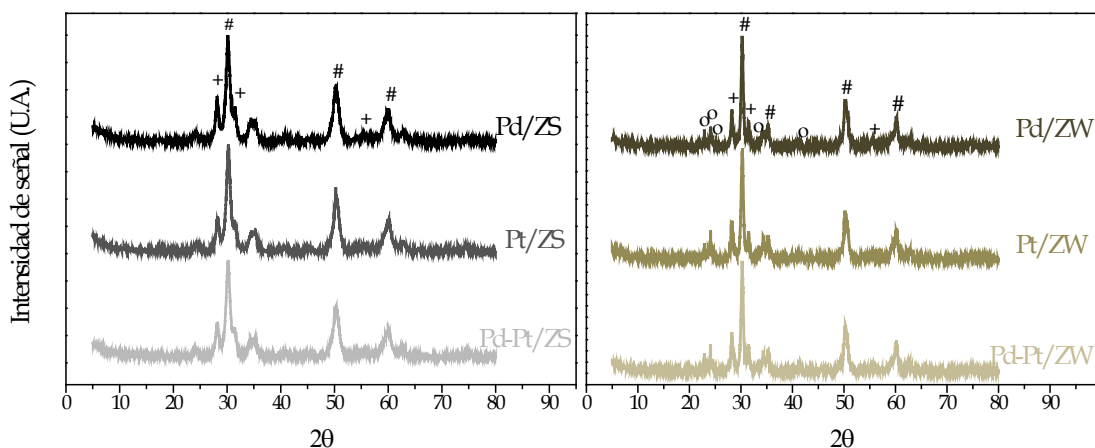


Figura 5.3 Difractogramas de los catalizadores de las series ZS y ZW

Por otra parte, los picos de paladio y platino cero-valente deben aparecer a $40,1^\circ$ y $39,8^\circ$, respectivamente. Esta región de los espectros de DRXP se encuentra representada en detalle en la Figura 5.4. En los catalizadores soportados sobre ZS estos picos no se detectan, lo que sugiere que las partículas metálicas en dichos catalizadores son de pequeño tamaño y están relativamente bien dispersas en el soporte. Sin embargo, sí se pueden observar los picos relacionados con Pt^0 en los difractogramas de Pt/ZW y

Pd-Pt/ZW (*), lo que indica que estos catalizadores contienen partículas de platino de mayor tamaño, apuntando hacia una peor dispersión metálica.

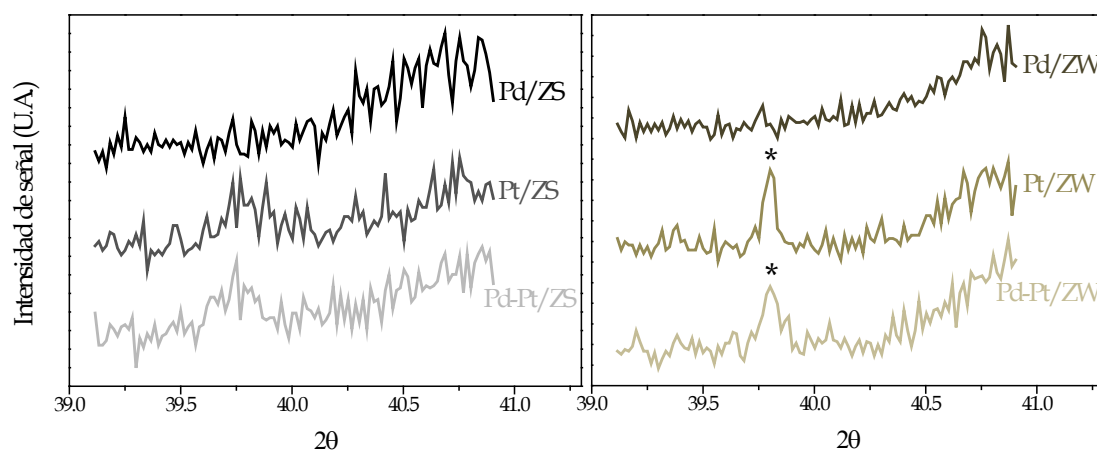


Figura 5.4 Detalle de los difractogramas de la Figura 5.3

5.1.6 DISPERSIÓN

La Tabla 5.4 recoge los resultados de dispersión metálica obtenidos por quimisorción de CO. Como se puede observar, estos datos coinciden con las conclusiones extraídas a partir de los espectros de DXRP, ya que los catalizadores que muestran la menor dispersión metálica son Pt/ZW y Pd-Pt/ZW que, de acuerdo con los difractogramas, son los que contienen las partículas metálicas de mayor tamaño. Por su parte, el catalizador Pd-Pt/ZS presenta la mayor dispersión metálica, con partículas de menor tamaño.

Tabla 5.4 Dispersión metálica de los catalizadores

Catalizador	D (%)
Pd/ZS	16
Pt/ZS	19
Pd-Pt/ZS	28
Pd/ZW	16
Pt/ZW	14
Pd-Pt/ZW	12

La mejor dispersión de los catalizadores soportados sobre ZS puede deberse a la mayor acidez de este soporte (Yori et al., 2008), ya que al

aumentar la concentración de centros ácidos lo hace el carácter hidrofílico del soporte, lo que favorece la difusión del precursor metálico.

5.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de estos catalizadores en la HDC de DCM se estudió en las siguientes condiciones de operación:

- presión atmosférica
- caudal total de alimentación: $100 \text{ cm}^3\text{N min}^{-1}$
- relación molar $\text{H}_2/\text{CM} = 100$
- concentración de CM en la alimentación = 1000 ppm_v
- tiempo espacial: $0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$
- temperatura de reacción: $150\text{-}250^\circ\text{C}$

Todos los catalizadores se calcinaron y redujeron previamente *in situ* siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II.

Conversión de diclorometano

En la Figura 5.5 se representa la evolución de la conversión de DCM con la temperatura de reacción, con los catalizadores ensayados. Excepto en el caso de Pt/ZW, la conversión obtenida con los catalizadores soportados sobre ZW es significativamente mayor que la conseguida con los soportados en ZS, llegando casi al 100% con Pd-Pt/ZW. Las diferencias resultan más evidentes a las temperaturas de reacción más bajas.

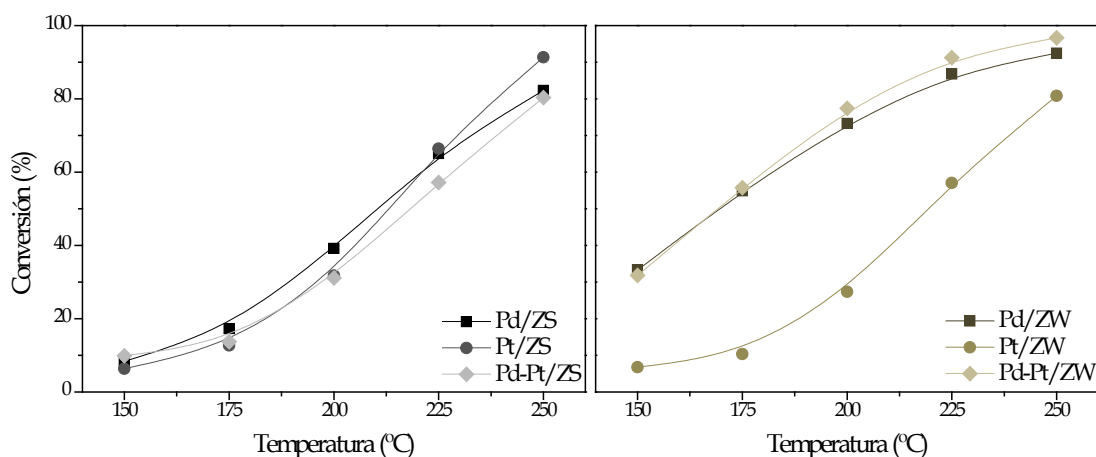


Figura 5.5 Conversión vs. temperatura en la HDC de DCM con los catalizadores ensayados ($0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$)

Por otra parte, mientras que los tres catalizadores de la serie ZS muestran un comportamiento muy similar, no ocurre lo mismo con los soportados sobre ZW, donde los que contienen Pd (Pd/ZW y Pd-Pt/ZW) se muestran significativamente más activos. Esto concuerda con la tendencia observada con los catalizadores soportados sobre CA (Capítulos III y IV).

Selectividad a los productos de reacción

La selectividad a los diferentes productos de reacción formados en la HDC de DCM con los distintos catalizadores se muestra en las Figuras 5.6 y 5.7. Tal como se aprecia en dichas figuras, todos los catalizadores ensayados son muy selectivos hacia la formación de productos no clorados, manteniéndose dicha selectividad entre un 76 y un 95%, a la temperatura de reacción más alta (250°C). Los productos no clorados obtenidos en todos los casos fueron CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ y $1\text{-C}_4\text{H}_8$. También se formaron pequeñas cantidades de C_2H_4 y C_3H_6 en los experimentos de larga duración diseñados para estudiar la estabilidad catalítica, como se verá más adelante (apartado 5.3). En todos los casos, el producto de reacción principal fue CH_4 , cuya selectividad se mantuvo entre un 54 y un 91%.

El único producto clorado obtenido en todos los casos fue MCM, cuya selectividad disminuye al aumentar la temperatura, con la excepción de los

catalizadores monometálicos de Pt, en los que se mantiene prácticamente constante en el intervalo de temperatura ensayado.

En general, la formación de CH_4 está menos favorecida con los catalizadores soportados sobre ZW, especialmente con Pd/ZW. Como ya se comentó en el Capítulo III, la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono está relacionada con una peor dispersión de las partículas metálicas. Como se ha visto, son precisamente los catalizadores soportados sobre ZW los que contienen las partículas metálicas de mayor tamaño. Por otra parte, en el Capítulo III también se explicó que la formación de estos hidrocarburos se debe a la reacción de dos radicales organoclorados adsorbidos en centros electro-deficientes vecinos, por lo que una baja concentración de este tipo de centros activos en el catalizador dificultará la formación de esos compuestos. Con los catalizadores de la serie ZW se forma una cantidad de hidrocarburos de más de un átomo de C ligeramente superior que con los soportados sobre ZS, lo que puede ser consecuencia de una mayor proporción de especies en estado electro-deficiente en los primeros. Además, en todos los casos, la selectividad a estos compuestos se vio favorecida con la temperatura de reacción, coincidiendo con lo observado con los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre CA.

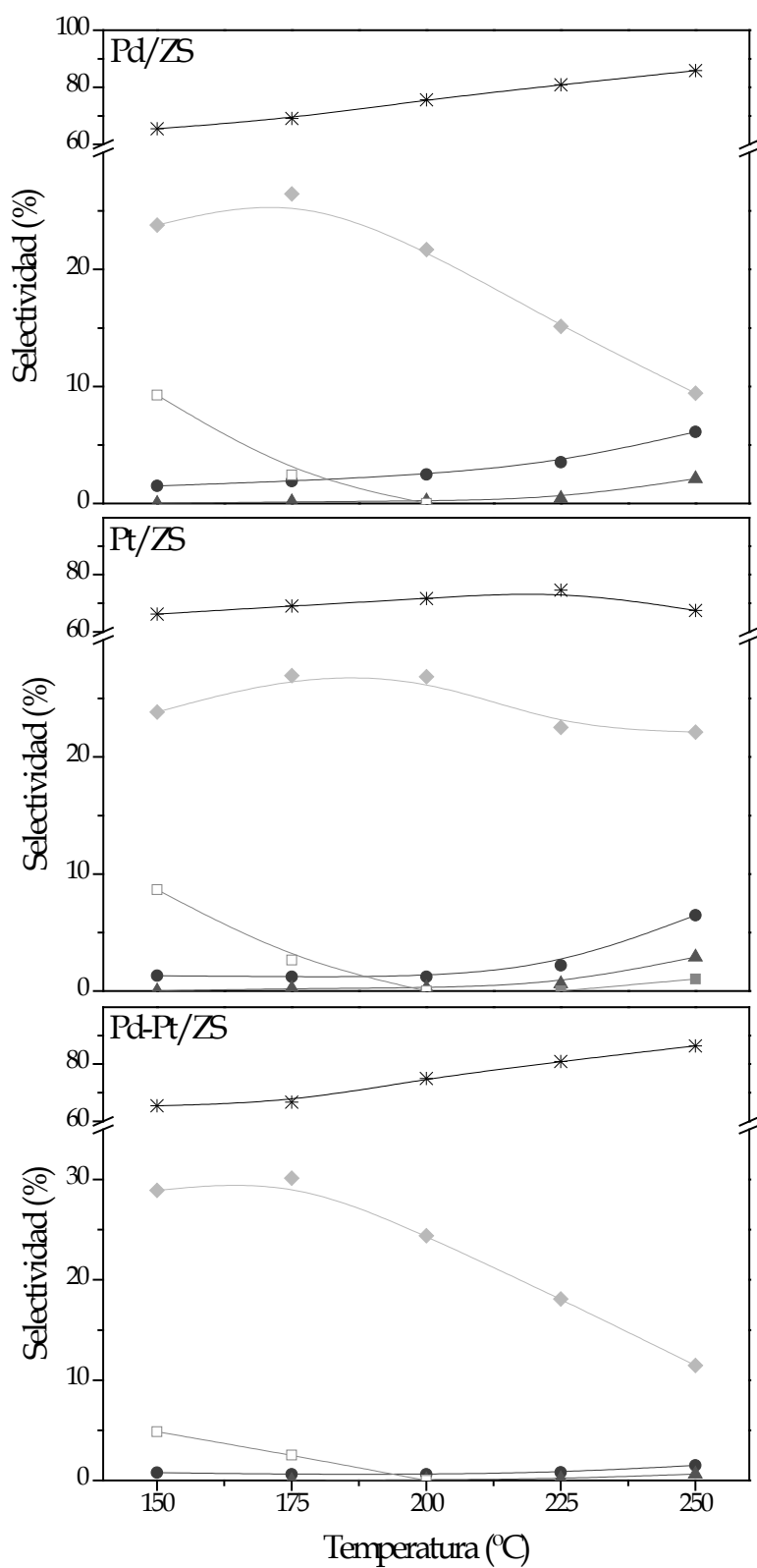


Figura 5.6 Selectividad vs. temperatura de reacción en la HDC de DCM con los catalizadores soportados sobre ZS ($\tau = 0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$): CH₄ (*), C₂H₆ (●), C₃H₈ (▲), C₄H₁₀ (■), C₄H₈ (□) y MCM (◆)

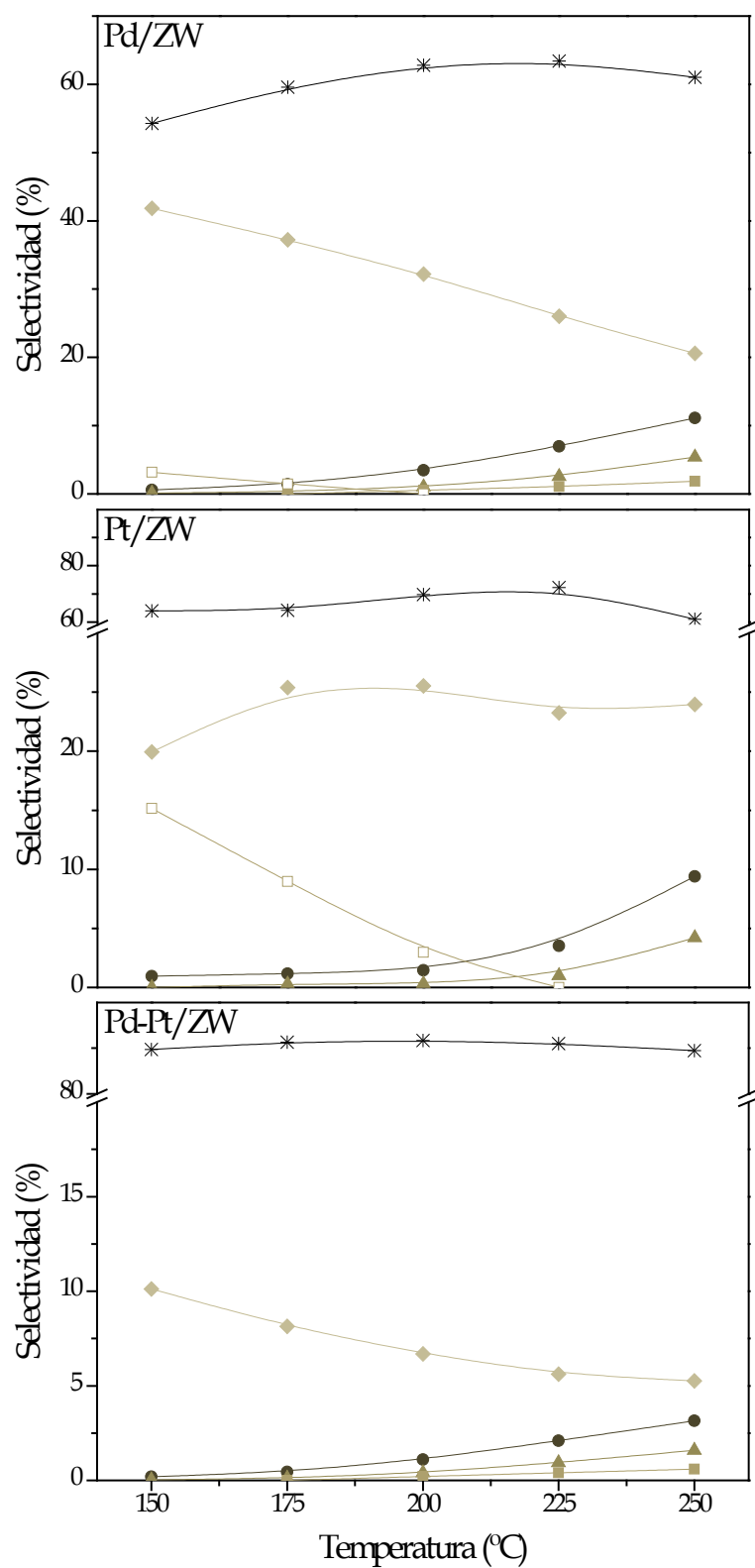


Figura 5.7 Selectividad vs. temperatura de reacción en la HDC de DCM con los catalizadores soportados sobre ZW ($\tau = 0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$): CH₄ (*), C₂H₆ (●), C₃H₈ (▲), C₄H₁₀ (■), C₄H₈ (□) y MCM (◆)

En la Tabla 5.5 se compara la selectividad a los dos productos principales, CH₄ y MCM, para una conversión de DCM del 50%. En ella se confirma que los catalizadores con soporte ZS conducen a una mayor formación de productos no clorados, como ya se observó en las Figuras 5.6 y 5.7 a todas las temperaturas de reacción. Por su parte, la mayor selectividad a MCM obtenida con los catalizadores Pd/ZW y Pd-Pt/ZW al 50% de conversión, puede atribuirse a la menor temperatura de reacción que, como vimos en las Figuras 5.6 y 5.7, ejerce una gran influencia sobre la selectividad a MCM. Los cambios observados al comparar la selectividad a los diferentes productos a distintas temperaturas de reacción muestran que el aumento de esta favorece la formación de productos no clorados, es decir, la decloración, objetivo esencial del proceso.

Tabla 5.5 Selectividad a CH₄ y MCM a diferentes temperaturas de reacción cuando la conversión de DCM es del 50%

Catalizador	T (°C)	S _{CH₄} (%)	S _{MCM} (%)
Pd/ZS	209	78,1	18,2
Pt/ZS	214	72,7	24,7
Pd-Pt/ZS	220	79,6	19,3
Pd/ZW	173	58,2	38,3
Pt/ZW	224	71,7	23,5
Pd-Pt/ZW	172	67,1	30,3

5.3 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

Las Figuras 5.8 y 5.9 muestran la evolución de la conversión de DCM y la selectividad a los productos de reacción, con el tiempo en operación, en experimentos de larga duración (hasta 80 h) realizados a 250°C, con un tiempo espacial de 0,8 kg h mol⁻¹.

Todos los catalizadores de la serie ZW (Figura 5.9) mostraron una estabilidad muy pobre, al igual que el catalizador Pt/ZS. Por el contrario, los catalizadores con soporte ZS y conteniendo Pd (Pd/ZS y Pd-Pt/ZS) demostraron una estabilidad muy superior, especialmente el catalizador

bimetálico. En la Figura 5.8 se puede apreciar cómo mientras Pd/ZS sufre una pequeña pero continua pérdida de actividad durante las 80 horas de duración del experimento, en ese tiempo el catalizador Pd-Pt/SZ no muestra signos de desactivación, e incluso se observa lo contrario, con un incremento sostenido de la conversión de DCM. No obstante, sí se aprecia una caída inicial de la conversión con el tiempo de operación en ambos catalizadores (Figura 5.8). Esto sugiere una reestructuración superficial en el periodo inicial de puesta en servicio, probablemente causado por la acción del HCl formado en la reacción, que provocaría la formación, volatilización y re-deposición de cloruros metálicos inestables (Ordóñez et al., 2001A; Mori et al., 2004A), que posteriormente podrían reducirse debido a la alta concentración de H₂ en la atmósfera del reactor.

Como se vio en la Figura 5.2, las curvas TPR de Pd/ZS y Pd-Pt/ZS apuntan hacia una distribución uniforme de las partículas metálicas, sobre todo en el catalizador bimetálico. Por su parte, los resultados de DRXP (Figura 5.3) y quimisorción de CO (Tabla 5.4) de Pd-Pt/ZS sugieren que las partículas metálicas están muy bien dispersas y, además, se localizan predominantemente en la superficie externa del soporte, como indican los resultados de XPS (Tabla 5.3). Todas estas circunstancias parecen favorecer la adsorción, desorción y *spillover* de los reaccionantes y/o productos de reacción, favoreciendo la hidrogenación de los compuestos clorados y dificultando su adsorción irreversible en los sitios activos.

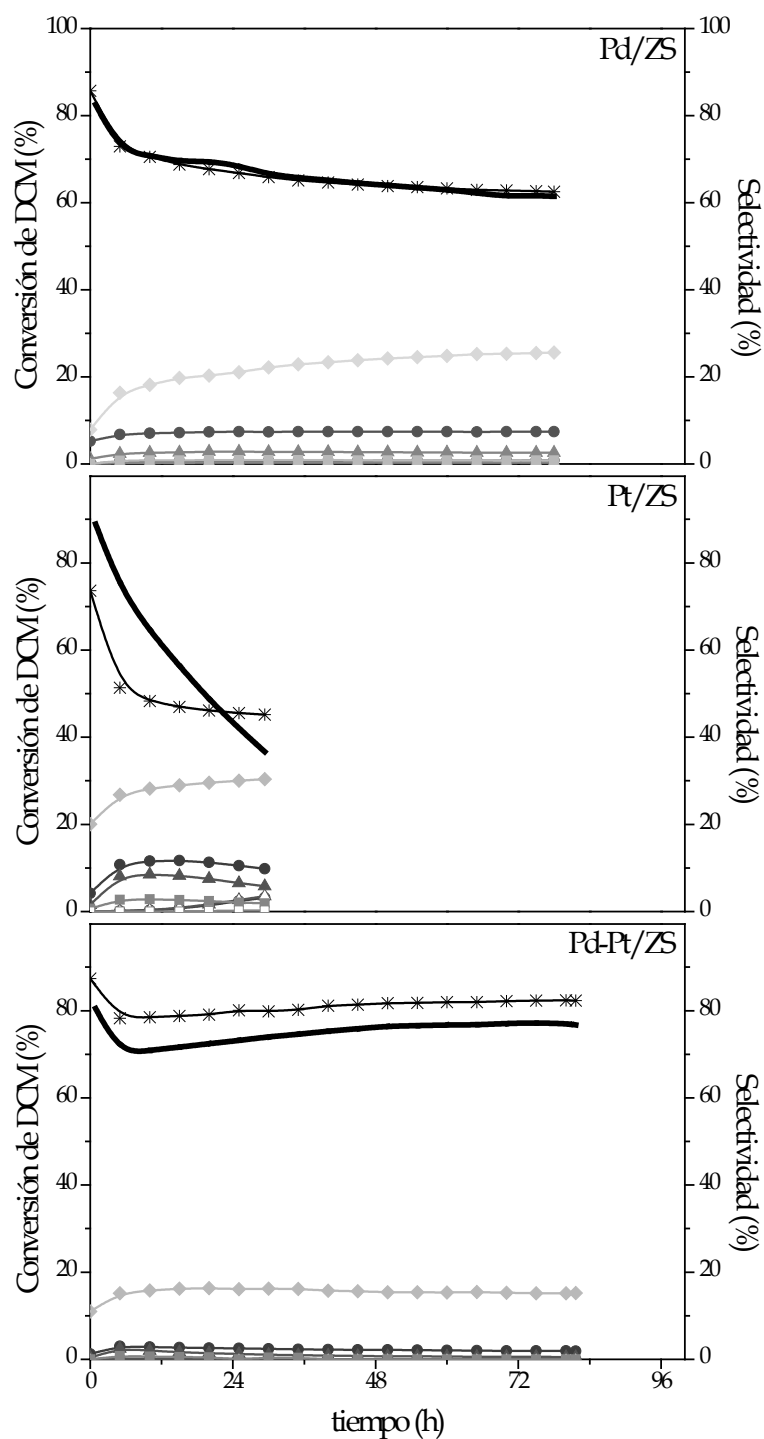


Figura 5.8 Evolución de la conversión de DCM (—) y la selectividad a productos de reacción con el tiempo de operación en la HDC de DCM con los catalizadores soportados sobre ZS ($\tau=0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$, $T=250^\circ\text{C}$). Selectividades: CH₄ (*), C₂H₆ (●), C₂H₄ (○), C₃H₈ (▲), C₃H₆ (△), C₄H₁₀ (■), C₄H₈ (□) y MCM (◆)

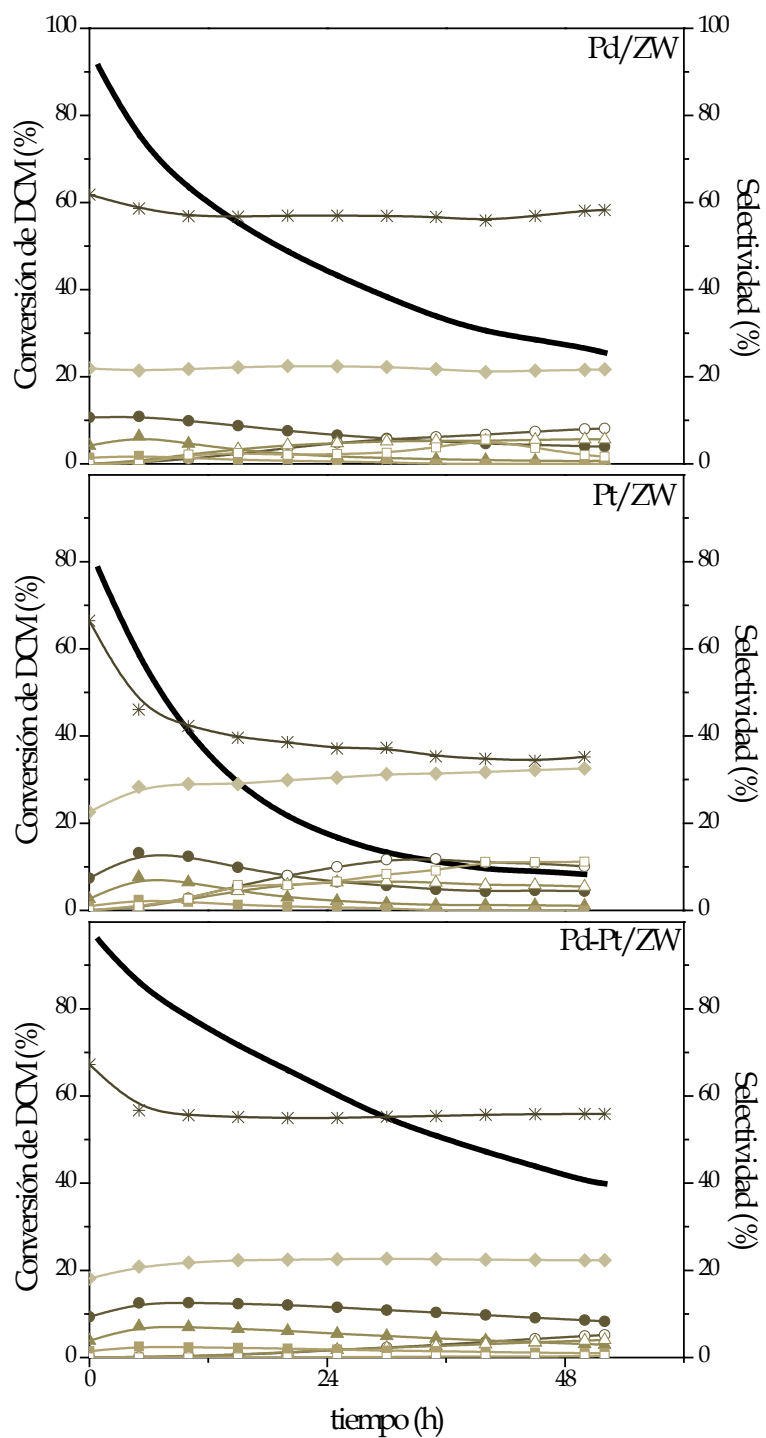


Figura 5.9 Evolución de la conversión de DCM (—) y la selectividad a productos de reacción con el tiempo de operación en la HDC de DCM con los catalizadores soportados sobre ZW ($\tau=0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$, $T=250^{\circ}\text{C}$). Selectividades: CH₄ (*), C₂H₆ (●), C₂H₄ (○), C₃H₈ (▲), C₃H₆ (△), C₄H₁₀ (■), C₄H₈ (□) y MCM (◆)

En el catalizador Pt/ZS -el único catalizador de la serie ZS que sufrió una fuerte desactivación-, la interacción entre el metal (Pt) y el soporte es mayor, como evidencia su perfil de TPR (Figura 5.2). Además, las partículas metálicas están distribuidas más homogéneamente entre la superficie externa y la porosidad interna (Tabla 5.3). Por otra parte, mediante XPS, en este catalizador se detectó una mayor proporción de platino en estado electro-deficiente que en el resto (Tabla 5.3).

Observando la selectividad a los productos de reacción del catalizador Pd-Pt/ZS (Figura 5.8), superado el periodo inicial de transición, no se observan variaciones significativas. El producto de reacción principal es CH_4 , con una selectividad alrededor de 80%. Por su parte, la selectividad al producto clorado, MCM, se mantiene en torno al 15%. El resto de productos de reacción, cuya selectividad suma menos del 5%, fueron etano, pequeñas cantidades de propano y trazas de n-butano y 1-buteno. El catalizador Pd/ZS, mostró un comportamiento cualitativamente similar, manteniéndose la selectividad a CH_4 entre 60-70%, la de MCM entre 16-25% y la del resto de productos alrededor del 15%.

Con el resto de catalizadores, el producto de reacción principal es también CH_4 y, en general, no se observaron variaciones de selectividad significativas a lo largo de los experimentos, si bien la desactivación de estos catalizadores parece inhibir de alguna manera la hidrogenación de los productos olefínicos, dado el descenso de la selectividad a C_2H_6 , C_3H_8 y n- C_4H_{10} , y el aumento de la de C_2H_4 y C_3H_6 observados en el transcurso del tiempo de operación.

Para explicar el comportamiento de los catalizadores con el tiempo en servicio, se analizaron sus propiedades físico-químicas tras su uso en los experimentos de larga duración descritos.

5.3.1 ANÁLISIS DE LAS CAUSAS DE DESACTIVACIÓN

La Tabla 5.6 muestra los resultados de análisis elemental de los catalizadores frescos y usados, en cuanto a C y S. Cabe destacar el aumento del contenido en C que se observa en todos los catalizadores usados, significativamente más acusado en los catalizadores que mostraron la mayor desactivación. Estos resultados apuntan a una adsorción de especies orgánicas, con el consiguiente bloqueo de los sitios activos.

Los resultados de análisis elemental también muestran una reducción significativa del contenido en azufre de los catalizadores soportados sobre ZS tras su uso. Esta disminución se debe a la reducción de SO_4^{2-} a SO_2 , a temperatura por encima de 150°C , en presencia de hidrógeno (Xu y Sachtler, 1997; van Gestel et al., 2002; Grau et al., 2004). La presencia de platino favorece esta reducción hasta H_2S , razón por la que la mayor pérdida de azufre se observa en los catalizadores que contienen Pt (Pt/ZS y Pd-Pt/ZS), sobre todo en el monometálico. El H_2S así formado podría envenenar el metal, explicando la pobre estabilidad del catalizador Pt/ZS en contraste con Pd/ZS y Pd-Pt/ZS.

Tabla 5.6 Contenido de C y S de los catalizadores frescos (FR) y usados en la HDC de DCM (U_{DCM})

Catalizador		C (%)	S (%)
Pd/ZS	FR	-	1,42
	U_{DCM}	0,18	0,90
Pt/ZS	FR	-	1,40
	U_{DCM}	1,49	0,03
Pd-Pt/ZS	FR	-	1,30
	U_{DCM}	0,76	0,43
Pd/ZW	FR	-	-
	U_{DCM}	1,26	-
Pt/ZW	FR	-	-
	U_{DCM}	2,25	-
Pd-Pt/ZW	FR	-	-
	U_{DCM}	1,00	-

La Figura 5.10 recoge las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores Pd-Pt/ZS (que mostró una gran estabilidad) y Pt/ZW (que sufrió una fuerte desactivación) frescos y usados en la HDC de DCM, para su comparación.

En el caso del catalizador Pd-Pt/ZS, la cantidad de N_2 adsorbido permanece prácticamente inalterada, indicando que durante la reacción de HDC no tiene lugar bloqueo apreciable de la estructura porosa del catalizador. Solo se observó una pequeña disminución de la cantidad de N_2 adsorbido a bajas P/P_0 , lo que sugiere un pequeño descenso del volumen de microporos.

Por el contrario, en el catalizador Pt/ZW, se observa una reducción significativa del volumen de N_2 adsorbido a altos valores de P/P_0 ($P/P_0 > 0,8$) tras su uso, lo que indica que tiene lugar un descenso significativo del volumen de mesoporos disponibles durante la reacción.

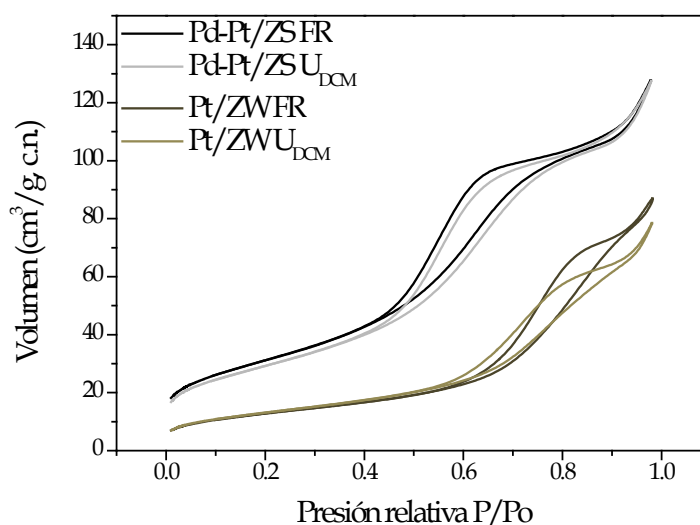


Figura 5.10 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores Pd-Pt/ZS y Pt/ZW, frescos y usados

Las concentraciones metálicas superficiales de los catalizadores usados en la HDC de DCM, determinadas por XPS, se recogen en la Tabla 5.7. Se han incluido los datos de los catalizadores frescos reducidos para su comparación. En ella se puede observar que la concentración de Cl en los

catalizadores soportados sobre ZW (los que se desactivaron más rápidamente) aumentó de manera importante tras su uso, lo que apoya la hipótesis de la adsorción de especies orgánicas cloradas que bloquean el acceso a los centros activos.

Tabla 5.7 Concentración másica superficial (XPS) de los catalizadores frescos reducidos (RED) y usados (U_{DCM})

Catalizador		Pd (%)	Pt (%)	Cl (%)	S (%)
Pd/ZS	RED	0,8	-	-	2,5
	U_{DCM}	2,1	-	1,5	1,2
Pt/ZS	RED	-	0,6	-	2,5
	U_{DCM}	-	0,5	1,6	0,5
Pd-Pt/ZS	RED	1,0	0,7	-	2,2
	U_{DCM}	1,3	0,9	1,5	0,8
Pd/ZW	RED	0,7	-	-	-
	U_{DCM}	2,3	-	1,6	-
Pt/ZW	RED	-	0,6	-	-
	U_{DCM}	-	0,7	2,8	-
Pd-Pt/ZW	RED	0,4	0,3	-	-
	U_{DCM}	1,9	0,6	1,6	-

Como se vio en la Figura 5.8, el catalizador Pt/ZS también se desactiva rápidamente. Mientras que el contenido total en azufre de este catalizador usado, determinado por análisis elemental, es de sólo un 0,03% (Tabla 5.6), la concentración superficial de azufre medida por XPS fue del 0,5%, apoyando la hipótesis de su desactivación por envenenamiento por H_2S .

Los espectros de DRXP de los catalizadores usados en los experimentos de larga duración (Figura 5.11) no mostraron cambios significativos con respecto a los de los catalizadores frescos-reducidos. Esto indica la ausencia de variaciones significativas del tamaño de las partículas metálicas durante la HDC, por lo que puede descartarse la sinterización metálica como causa de desactivación.

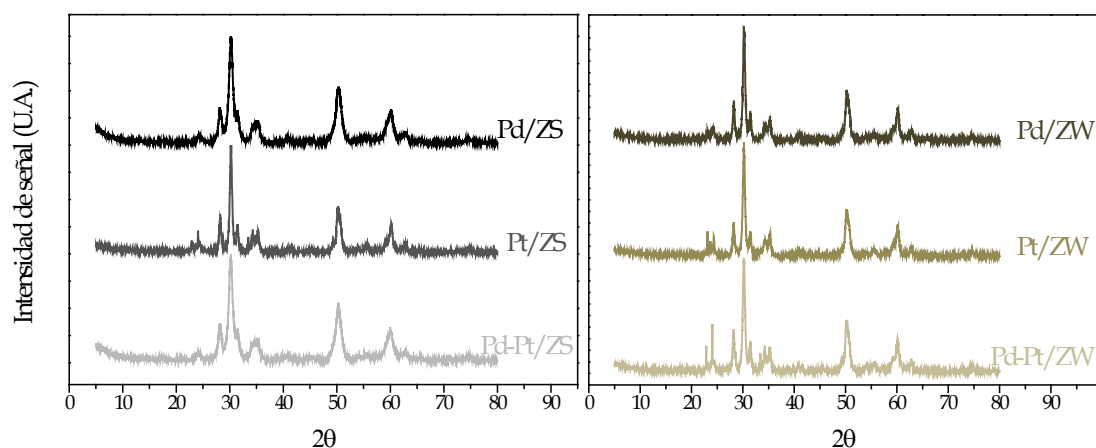


Figura 5.11 Difractogramas de los catalizadores usados de las series ZS y ZW

A la vista de los resultados de caracterización, parece que una de las principales causas de desactivación de estos catalizadores es la adsorción de especies orgánicas en los sitios activos, además del envenenamiento por H_2S en el catalizador Pt/SZ.

Por otra parte, al comparar estos catalizadores con los soportados sobre CA, puede concluirse que la estabilidad catalítica está relacionada con la proporción de especies M^0/M^{n+} , que puede modificarse durante la activación de los catalizadores al seleccionar una temperatura de reducción determinada (teniendo en cuenta que temperaturas mayores a 300°C pueden conducir a la aglomeración de las partículas metálicas), y con el tamaño y distribución de las partículas metálicas en el soporte, ya que cuando estas son pequeñas y están bien distribuidas, la concentración de H_2 alrededor de los sitios activos es mayor, y mejora el *spillover* en la superficie catalítica, inhibiendo el envenenamiento de los sitios activos por deposición de especies orgánicas.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

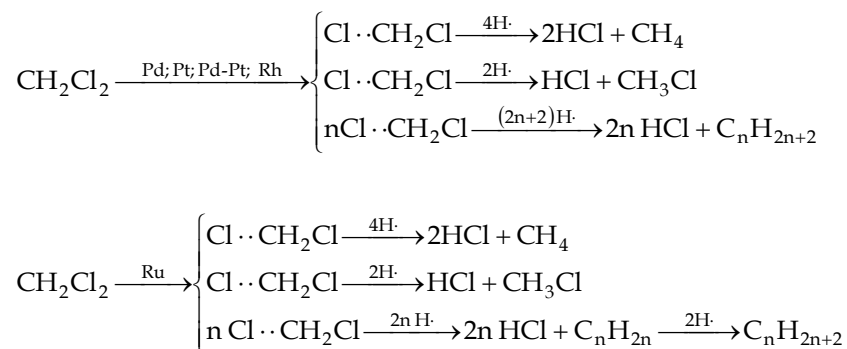
Los resultados obtenidos permiten extraer las siguientes conclusiones:

- La hidrodecloración catalítica es una técnica efectiva para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con clorometanos, pues permite transformar dichos contaminantes en compuestos menos tóxicos empleando unas condiciones de operación moderadas.
- Entre los catalizadores monometálicos preparados con Pd, Pt, Rh y Ru soportados sobre carbón activo, el más activo es Pd/C. Este catalizador presenta valores de TOF inicial y a isoconversión mayores que el resto en la hidrodecloración de diclorometano y cloroformo.
- El catalizador Pt/C resulta muy estable en la hidrodecloración de los tres clorometanos, no mostrando signos de desactivación en los 5 días de duración de los ensayos realizados. Por el contrario, los

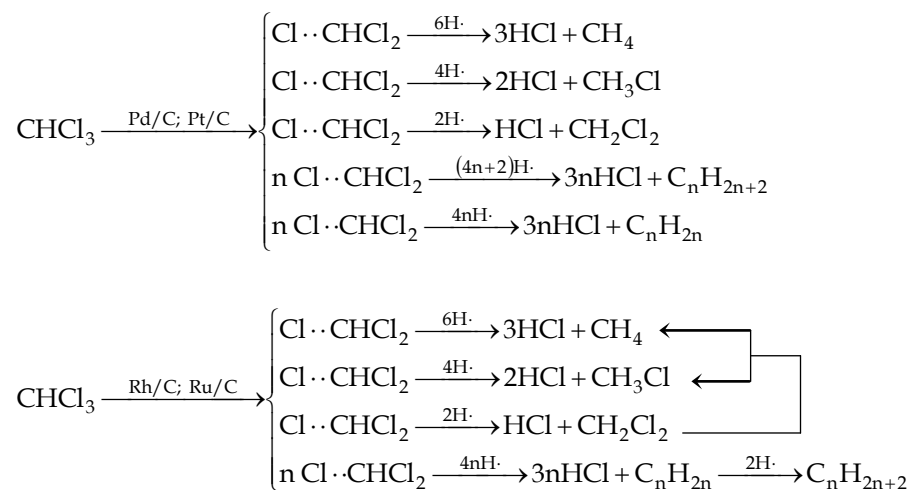
catalizadores Pd/C, Rh/C y Ru/C sufrieron una desactivación progresiva con el tiempo de operación.

- La presencia conjunta de Pd y Pt en los catalizadores bimetálicos soportados sobre CA manifiesta un efecto sinérgico sobre la actividad, que se observa tanto en términos de conversión de diclorometano como de decloración global. Igualmente, estos catalizadores bimetálicos presentan un comportamiento intermedio en cuanto a la estabilidad con respecto a los catalizadores monometálicos de Pd y Pt.
- En general, los catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt soportados sobre ZS permiten una decloración global mayor y son más estables (excepto Pt/ZS) que los soportados sobre ZW.
- El tiempo espacial y la temperatura de reacción ejercen un efecto importante en la conversión de clorometano con todos los catalizadores. En cuanto a la selectividad, un aumento de la temperatura de reacción favorece la decloración global en todos los casos.
- La formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono está favorecida por la presencia de una mayor proporción de especies en estado electro-deficiente, una menor dispersión de la fase activa y una distribución de la misma menos homogénea en los poros del catalizador.
- En la hidrodecloración de diclorometano el esquema de reacción varía en función del catalizador. Con los catalizadores monometálicos de Pd, Pt y Rh, y los bimetálicos de Pd-Pt soportados en carbón activo, todos los productos de reacción

obtenidos son primarios, mientras que con el catalizador de Ru los hidrocarburos saturados C_2H_6 y C_3H_8 se forman a partir de sus homólogos insaturados C_2H_4 y C_3H_6 . Se proponen los siguientes esquemas de reacción:



- En la hidrodecloración de cloroformo el esquema de reacción también varía con el catalizador. Con Pd/C y Pt/C todos los productos obtenidos son primarios, mientras que con Rh/C y Ru/C aparecen otros productos de reacción secundarios (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 y MCM), que se forman a partir de C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_{10} y DCM. Se proponen los siguientes esquemas de reacción:



- La desactivación de los catalizadores se atribuye a las siguientes causas:

	Diclorometano	Cloroformo
Pd/C	formación de PdC_x adsorción de compuestos organoclorados en los centros activos	sinterización metálica
Rh/C	adsorción de compuestos clorados en los centros activos	bloqueo estructura porosa con HC
Ru/C	sinterización metálica bloqueo estructura porosa con HC adsorción de compuestos clorados en los centros activos	
Pd/ZW	adsorción comp. organoclorados	
Pt/ZW	adsorción comp. organoclorados	
Pd-Pt/ZW	adsorción comp. organoclorados	
Pd/ZS	adsorción comp. organoclorados	
Pt/ZS	adsorción comp. organoclorados envenenamiento por H_2S	
Pd-Pt/ZS	adsorción comp. organoclorados	

- La estabilidad de los catalizadores parece estar favorecida tanto por un menor tamaño y una distribución más uniforme de las partículas metálicas en el soporte, como por una mayor relación M^0/M^{n+} .
- A partir de las velocidades iniciales se han obtenido los siguientes valores de energía de activación (kJ mol^{-1}) para la desaparición de cada uno de los clorometanos de partida:

	DCM	TCM
Pd/C	50,9	32,4
Pt/C	52,5	32,4
Rh/C	50,3	17,1
Ru/C	44,4	41,4

- El modelo cinético de LHHW describe bien la cinética del proceso, pero con diferencias en cuanto a la etapa controlante, en función del catalizador empleado y el CM de partida:
 - Con Pd/C y Pt/C la velocidad del proceso está controlada por la adsorción del CM en los centros activos.
 - Con Rh/C y Ru/C, la etapa controlante es la reacción química en la hidrodecloración de diclorometano, mientras que en la de cloroformo la velocidad del proceso está controlada por la desorción de los productos de reacción.

NOMENCLATURA

BCP	Válvula de regulación de presión, <i>back pressure</i>	
c.n.	Condiciones normales	273,15 K y 1 atm
CA	Carbón activo	
C_{CM}	Concentración de clorometano	mol · L ⁻¹
C_{CM_0}	Concentración inicial de clorometano	mol · L ⁻¹
CFC	Compuesto clorofluorocarbonado	
C_l	Concentración de centros activos	mol · L ⁻¹
ClCOV	Compuesto orgánico volátil clorado	
CM	Clorometano	
COV	Compuesto orgánico volátil	
C_p	Concentración de producto de reacción desorbido	mol · L ⁻¹
$C_{p\ell}$	Concentración de producto de reacción adsorbido sobre el centro activo	mol · L ⁻¹
C_R	Concentración de clorometano	mol · L ⁻¹
$C_{R\ell}$	Concentración de clorometano adsorbido sobre el centro activo	mol · L ⁻¹
d	Distancia interplanar en la Ley de Bragg	Å
D	Dispersión metálica	%

DCM	Diclorometano	
DFT	Teoría Funcional de Densidad, <i>Density Functional Theory</i>	
DRX	Difracción de rayos X	
DRXP	Difracción de rayos X de policristal	
DSC	Calorimetría diferencial de barrido	
E	Estequiometría de la adsorción de CO sobre el metal	
E_a	Energía de activación aparente	kJ mol^{-1}
E_{dis}	Energía de disociación	kJ mol^{-1}
EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva	
F	Filtro de partículas	
F_{CM_0}	Caudal molar inicial de clorometano	mol h^{-1}
FIC	Controlador de flujo	
FID	Detector de ionización de llama	
HDC	Hidrodecloración catalítica	
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo	
k'	Constante cinética de velocidad aparente de pseudo-primer orden	$\text{L kg}^{-1} \text{h}^{-1}$
k_0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius	kg h mol^{-1}
k_1	Constante cinética directa de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo	kg h mol^{-1}
k_{-1}	Constante cinética inversa de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo	kg h mol^{-1}
k_2	Constante cinética directa de la etapa de transformación del clorometano en producto de reacción sobre el centro activo	kg h mol^{-1}
k_{-2}	Constante cinética inversa de la etapa de transformación del clorometano en producto de reacción sobre el centro activo	kg h mol^{-1}
k_3	Constante cinética directa de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	kg h mol^{-1}
k_{-3}	Constante cinética inversa de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	kg h mol^{-1}

k_{ads}	Constante del modelo LHHW con la adsorción del clorometano como etapa controlante ($k_1 \cdot \mathcal{L}$)	kg h mol^{-1}
K_{ADS}	Constante de equilibrio de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo	
K_D	Constante de equilibrio de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	
K'_D	Inversa de la constante de equilibrio de la etapa de desorción del producto desde el centro activo ($1/K_D$)	
k_{des}	Constante del modelo LHHW con la desorción de productos como etapa controlante ($k_3 \cdot K_{RQ} \cdot K_{ADS} \cdot \mathcal{L}$)	kg h mol^{-1}
k_{rq}	Constante del modelo LHHW con la reacción química como etapa controlante ($k_2 \cdot K_{ADS} \cdot \mathcal{L}$)	kg h mol^{-1}
K_{RQ}	Constante de equilibrio de la etapa de transformación del clorometano en producto de reacción sobre el centro activo	
K_S	Agrupación de constantes del modelo LHHW con la adsorción del clorometano como etapa controlante ($K'_D/K_{RQ} + K'_D$)	
K_Z	Agrupación de constantes del modelo LHHW con la desorción de productos como etapa controlante ($K_{ADS} + K_{RQ} \cdot K_{ADS}$)	
ℓ	Centro activo libre superficial	
\mathcal{L}	Número total de centros activos en el catalizador	
MCM	Monoclorometano	
n	orden de difracción en la Ley de Bragg	
N_A	Número de Avogadro	$6,023 \cdot 10^{23} \text{ át mol}^{-1}$
n_{acc}	Número de moles de metal accesibles a los reactantes	
$N(E_f)$	Densidad local de estados desocupados en el nivel de Fermi	
n_t	Número total de moles de metal en el catalizador	
P	Presión	atm
\mathcal{P}	Productos de reacción en las ecuaciones cinéticas	
P_{at}	Peso atómico	g mol^{-1}
Pd-0	Catalizador con un 1,8% en peso de platino, preparado por impregnación a humedad incipiente de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Merck	

Pd-25	Catalizador con un 0,25% en peso de paladio y un 1,34% en peso de platino, preparado por co-impregnación de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Merck
Pd-50	Catalizador con un 0,5% en peso de paladio y un 0,9% en peso de platino, preparado por co-impregnación de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Merck
Pd-50-1	Catalizador con un 0,5% en peso de paladio y un 0,9% en peso de platino, preparado por impregnación secuencial de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Merck, añadiendo primero el precursor de Pd
Pd-50-2	Catalizador con un 0,5% en peso de paladio y un 0,9% en peso de platino, preparado por impregnación secuencial de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Merck, añadiendo primero el precursor de Pt
Pd-80	Catalizador con un 0,8% en peso de paladio y un 0,36% en peso de platino, preparado por co-impregnación de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Merck
Pd-100	Catalizador con un 1% en peso de paladio, preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Merck
Pd/C	Catalizador con un 1% en peso de paladio, preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia
Pd/ZS	Catalizador con un 0,5% en peso de paladio, preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre zirconia dopada con sulfato
Pd/ZW	Catalizador con un 0,5% en peso de paladio, preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre zirconia dopada con óxido de wolframio
Pd-Pt/ZS	Catalizador con un 0,18% en peso de paladio y un 0,33% de platino, preparado por impregnación secuencial de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre zirconia dopada con sulfato, añadiendo primero el precursor de Pd
Pd-Pt/ZW	Catalizador con un 0,18% en peso de paladio y un 0,33% de platino, preparado por impregnación secuencial de PdCl_2 y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre zirconia dopada con óxido de wolframio, añadiendo primero el precursor de Pd
PIC	Controlador de presión

$\mathcal{P}\ell$	Producto de reacción adsorbido sobre el centro activo	
P/P_0	Presión relativa	
Pt/C	Catalizador con un 1% en peso de platino, preparado por impregnación a humedad incipiente de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Erkimia	
Pt/ZS	Catalizador con un 0,5% en peso de platino, preparado por impregnación a humedad incipiente de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre zirconia dopada con sulfato	
Pt/ZW	Catalizador con un 0,5% en peso de platino, preparado por impregnación a humedad incipiente de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre zirconia dopada con óxido de wolframio	
R	Constante universal de los gases	$8,31 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
\mathcal{R}	Clorometano en las ecuaciones cinéticas	
r^2	Coeficiente de correlación	
r_{ads}	Velocidad de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$-r_{CM}$	Velocidad de desaparición del clorometano	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1};$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{CM_0}	Velocidad inicial de reacción	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1};$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$-r_{DCM}$	Velocidad de desaparición del diclorometano	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1};$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{des}	Velocidad de la etapa de desorción de productos desde el centro activo	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
Rh/C	Catalizador con un 1% en peso de rodio, preparado por impregnación a humedad incipiente de RhCl_3 sobre carbón activo Erkimia	
R_i	Rendimiento hacia el compuesto i	%
$\mathcal{R}\ell$	Clorometano adsorbido sobre el centro activo	
$-r_{MCM}$	Velocidad de desaparición del monoclorometano	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1};$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{rq}	Velocidad de la etapa de transformación del clorometano sobre el centro activo	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$-r_{TCM}$	Velocidad de desaparición del cloroformo	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1};$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Ru/C	Catalizador con un 1% en peso de rutenio, preparado por impregnación a humedad incipiente de RuCl ₃ sobre carbón activo Erkimia	
S _{BET}	Superficie específica obtenida mediante el método BET	m ² · g ⁻¹
SEM	Microscopía electrónica de barrido	
S _i	Selectividad hacia el compuesto i	%
SWV	Válvula de seis vías	
t	Tiempo	h, min
T	Temperatura	°C, K
TCC	Tetracloruro de carbono	
TCD	Detector de conductividad térmica	
TCM	Triclorometano, cloroformo	
TGA	Termogravimetría	
TIC	Controlador de temperatura	
TOF	Actividad específica promedio de cada átomo, <i>turnover frequency</i>	h ⁻¹
TPR	Reducción a temperatura programada	
TTCM	Tetraclorometano, tetracloruro de carbono	
u.a.	Unidades arbitrarias	
US EPA	Agencia de protección medioambiental de EEUU, <i>US Environmental Protection Agency</i>	
V _{CO}	Volumen de CO quimisorbido en condiciones normales	cm ³ · g ⁻¹
V _{CO} ^M	Volumen molar de CO en condiciones normales	22,4 · 10 ³ cm ³ · g ⁻¹
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	
ZS	Zirconia promovida con sulfato	
ZW	Zirconia promovida con óxido de wolframio	
X	Conversión	%
X _{CM}	Conversión de clorometano	%
X _{DCM}	Conversión de diclorometano	%
X _{MCM}	Conversión de monoclorometano	%
X _{TCM}	Conversión de cloroformo	%
χ	Susceptibilidad magnética	

\varnothing_{part}	Diámetro de partícula	mm
θ	Ángulo de Bragg	
τ	Tiempo espacial	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
ω_{cat}	Masa de catalizador	kg
$\Sigma \chi^2$	Suma de residuos al cuadrado	

BIBLIOGRAFÍA

Aadeva, V., Liu, H.-Y., Xu, B.-Q. y Sachtler, W.M.H. (1998). Alkane isomerization over sulfated zirconia and other solid acids. *Topics in Catalysis* 6, 61-76.

Ahn, B.S., Lee, S.C., Moon, D.J. y Lee, B.G. (1996). A study on the hydrodechlorination reaction of dichlorodifluoromethane over Pd/AlF₃ catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 106 (1-2), 83-91.

Albert, H.J. y Rubin, L.R. (1971). Magnetic properties of the platinum metals and their alloys. En *Platinum group metals and compounds. Advances in Chemistry Series* 98. Washington, DC: American Chemical Society.

Alemán-Vázquez, L.O., Mariel-Reyes, P.R. y Cano-Domínguez, J.L. (2010). The effect of sulfates concentration in sulfated zirconia (SZ) catalysts *n*-heptane isomerization. *Petroleum Science and Technology* 28, 374-381.

Alvarez-Montero, M.A., Gómez-Sainero, L.M., Martin-Martinez, M., Heras, F. y Rodriguez, J.J. (2010A). Hydrodechlorination of chloromethanes with Pd

on activated carbon catalysts for the treatment of residual gas streams. *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 148-156.

Alvarez-Montero, M.A., Gómez-Sainero, L.M. , Juan-Juan, J. , Linares-Solano, A. y Rodriguez J.J. (2010B). Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane with activated carbon-supported metallic catalysts. *Chemical Engineering Journal* 162, 599–608.

Alvarez-Montero, M.A., Gómez-Sainero, L.M., Mayoral, A., Diaz, I., Baker, R.T. y Rodriguez, J.J. (2011). Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst. *Journal of Catalysis* 279, 389–396.

Alvarez-Montero, M.A. (2012). *Hidrodechloración catalítica de clorometanos en fase gas mediante catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

Amorim, C., Yuan, G., Patterson, P.M. y Keane, M.A. (2005). Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon. *Journal of Catalysis* 234, 268–281.

Amorim, C. y Keane, M.A. (2008). Effect of surface acid groups associated with amorphous and structured carbon on the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzenes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (5), 662-672.

Arcoya, A., Cortes, A., Fierro, J.L.G. y Seoane, X.L. (1991). Comparative study of the deactivation of group VIII metal catalysts by thiophene poisoning in ethylbenzene hydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis* 68, 557-564.

Arcoya, A., Seoane, X.L. y Soria, J. (1997). Effect of iron on the deactivation of Ni/clinoptilolite catalysts by thiophene poisoning. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68, 171-176.

Aristizábal, B., González, C.A., Barrio, I., Montes, M., de Correa, C.M. (2004). Screening of Pd and Ni supported on sol-gel derived oxides for dichloromethane hydrodechlorination. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 222, 189–198.

ATSDR CAS#: 67-66-3. (1997). *Reseña toxicológica del cloroformo*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., Servicio de Salud Pública. Atlanta.

ATSDR CAS#: 74-87-3. (1998). *Reseña toxicológica del clorometano*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., Servicio de Salud Pública. Atlanta.

ATSDR CAS#: 75-09-2. (2000). *Reseña toxicológica del cloruro de metileno*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., Servicio de Salud Pública. Atlanta.

Auer, E., Freund, A., Pietsch, J. y Tacke, T. (1998). Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 173 (2), 259–271.

Babu, N.S., Lingaiah, L., Pasha, N., Kumar, J.V. y Prasad, P.S.S. (2009). Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion. *Catalysis Today* 141 (1-2), 120–124.

Bae, J.W., Park, E.D., Lee, J.S., Lee, K.H., Kim, Y.G., Yeon, S.H. y Sung, B.H. (2001). Hydrodechlorination of CCl₄ over Pt/γ-Al₂O₃. Effects of reaction pressure and diluent gases on distribution of products and catalyst stability. *Applied Catalysis A: General* 217 (1-2), 79–89.

Bae, J.W., Jang, E.J., Lee, B.I., Lee, J.S. y Lee, K.H. (2007). Effects of tin on product distribution and catalyst stability in hydrodechlorination of CCl₄ over Pt-Sn/γ-Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1721–1730.

Bae, J.W., Lee, J.S. y Lee, K.H. (2008). Hydrodechlorination of CCl_4 over Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared from different Pt precursors. *Applied Catalysis A: General* 334 (1-2), 156-167.

Bansal, R.C., Donet, J.B. y Stoeckli, F. (1988). *Active carbon*. Marcel Dekker, Inc.

Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F., Güemez, M.B., Pawelec, B. y Fierro, J.L.G. (2003). *Applied Catalysis A: General* 242, 17-30.

Bartholomew, C.H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212, 17-60.

Bedia, J., Gómez-Sainero, L.M., Grau, J.M., Busto, M., Martín-Martínez, M. y Rodríguez, J.J. (2012). Hydrodechlorination of dichloromethane with mono- and bimetallic Pd-Pt on sulfated and tungstated zirconia catalysts. *Journal of Catalysis* 294, 207-215.

Blanco, J. y Linarte, R. (1976). *Catálisis: Fundamentos y Aplicaciones Industriales* (1ª ed.). México: Trillas.

Blanco, J., Alvarez, E. y Knapp, C. (1999). Adsorption and catalysis for reduction of pollution by organochlorine compounds. *Química e Industria* 46 (1), 13-21.

Bonarowska, M., Pielaszek, J., Semikolenov, V.A. y Karpiński Z. (2002). Pd-Au/sibunit carbon catalysts: Characterization and catalytic activity in hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC-12). *Journal of Catalysis* 209 (2), 528-538.

Bonarowska, M. y Karpiński, Z. (2012). Hydrodechlorination of tetrachloromethane over supported platinum catalysts. Effects of hydrogen partial pressure and catalyst's screening protocol on the catalytic performance. *Top Catalysis* 55, 846-852.

Bonny, R., Lenfant, C. y Thyron, F.C. (1997). Catalytic oxidation and decomposition of CH_2Cl_2 on supported CrO_3 at low temperature. *International Journal of Environmental Studies* 53 (1/2), 75-85.

Brukh, R., Mitra, S. y Barat, R. (2004). Pathways to methylene chloride destruction at low and high concentrations. *Combustion Science and Technology* 176 (4), 531-555.

Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), 309-319.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. y Teller, E. (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62 (7), 1723-1732.

Bueres, R.F., Asedegbega-Nieto, E., Díaz, E., Ordóñez, S. y Díez, F.V. (2010). Performance of carbon nanofibres, high surface area graphites, and activated carbons as supports of Pd-based hydrodechlorination catalysts. *Catalysis Today* 150 (1-2), 16-21.

Busto, M., Benítez, V.M., Vera, C.R., Grau, J.M. y Yori, J.C. (2008). Pt-Pd/ WO_3 - ZrO_2 catalysts for isomerization-cracking of long paraffins. *Applied Catalysis A: General* 347, 117-125.

Busto, M., Grau, J.M. y Vera, C.R. (2010). Screening of optimal pretreatment and reaction conditions for the isomerization-cracking of long paraffins over Pt/ WO_3 - ZrO_2 catalysts. *Applied Catalysis A: General* 387, 35-44.

Busto, M., Vera, C.R. y Grau, J.M. (2011). Optimal process conditions for the isomerization-cracking of long-chain *n*-paraffins to high octane isomerizate gasoline over Pt/ SO_4^{2-} - ZrO_2 catalysts. *Fuel Processing Technology* 92, 1675-1684.

Cao, Y.C. y Li, Y. (2005A). In situ synthesis of supported palladium complexes: Highly stable and selective supported palladium catalysts for hydrodechlorination of CCl_2F_2 . *Applied Catalysis A: General* 294 (2), 298-305.

Cao, Y.C. y Jiang, X.Z. (2005B). Supported platinum-gallium catalysts for selective hydrodechlorination of CCl_4 . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242, 119-128.

Chakraborty, D., Kulkarni, P.P., Kovalchuk, V.I. y d'Itri, J.L. (2004). Dehalogenative oligomerization of dichlorodifluoromethane catalyzed by activated carbon-supported Pt-Cu catalysts: effect of Cu to Pt atomic ratio. *Catalysis Today* 88 (3-4), 169-181.

Chen, N., Rioux, R.M., Barbosa, L.M.M. y Ribeiro, F.H. (2010). Kinetic and theoretical study of the hydrodechlorination of $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x=1-4$) compounds on palladium. *Langmuir* 26 (21), 16615-16624.

Choi, H.C., Choi, S.H., Yang, O.B., Lee, J.S., Lee, K.H. y Kim, Y.G. (1996). Hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/MgO. *Journal of catalysis* 161, 790-797.

Choi, H.C., Choi, S.H., Lee, J.S., Lee, K.H. y Kim, Y.G. (1997). Effects of Pt precursors on hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/ Al_2O_3 . *Journal of Catalysis* 166 (2), 284-293.

Ciccioli, P. (1993). VOCs and air pollution. En H.J.Th. Bloemen, J.Burn (Eds.), *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*, (pp. 92-174). Glasgow: Blackie.

Cobo, M.I., Conesa, J.A. y de Correa, C.M. (2008). The effect of NaOH on the liquid-phase hydrodechlorination of dioxins over Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 8715-8722.

Comunicación de la Comisión. (2001). El programa Aire puro para Europa: hacia una estrategia temática en pro de la calidad del aire. Bruselas. 04-05-01.

- Concibido, N.C., Okuda, T., Nishijima, W. y Okada, M. (2007). Deactivation and reactivation of Pd/C catalyst used in repeated batch hydrodechlorination of PCE. *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (1-2), 64-69.
- Coq, B., Ferrat, G. y Figueras, F. (1986). Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion. *Journal of Catalysis* 101, 434-445.
- Coq, B., Cognion, J.M., Figueras, F. y Tournigant, D. (1993). Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane over supported palladium catalysts. *Journal of Catalysis* 141 (1), 21-33.
- Coq, B., Figueras, F., Hub, S. y Tournigant, D. (1995). Effect of the metal-support interaction on the catalytic properties of palladium for the conversion of difluorodichloromethane with hydrogen: comparison of oxides and fluorides as supports. *Journal of Physical Chemistry* 99 (28), 11159-11166.
- Corma, A. (1995). Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical Reviews* 95, 559-614.
- Corma, A., Sera, J.M. y Chica, A. (2003). Discovery of new paraffin isomerization catalysts based on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and WO_x/ZrO_2 applying combinatorial techniques. *Catalysis Today* 81, 495-506.
- Cortés, A. y Seoane, J.L. (1974). Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over nickel-tungsten mixed oxides. *Journal of Catalysis* 34 (1), 7-12.
- Cox, P.A. (1987). Capítulo 3. En *The electronic structure and chemistry of solids* (pp. 63). Oxford: Oxford University Press.
- Creyghton, E.J., Burgers, M.H.W., Jansen, J.C. y van Bekkum, H. (1995). Vapour-phase hydrodehalogenation of chlorobenzene over platinum/H-BEA zeolite. *Applied Catalysis A: General* 128, 275-288.

de la Fuente, D. y Martín, F. (1998). Optimización de sistemas de destrucción de VOCs. *Ingeniería Química* 345, 151-158.

de Miguel, S.R., Vilella, J.I., Jablonski, E.L, Scelza, O.A, de Lecea, C.S.-M. y Linares-Solano, A. (2002). Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF). *Applied Catalysis A: General* 232 (1-2), 237-246.

de Pedro, Z.M., Gómez-Sainero, L.M., Gonzalez-Serrano, E. y Rodriguez J.J. (2006). Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane at low concentrations with palladium/carbon catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 7760-7766.

de Pedro, Z.M. (2007). *Hidrodecloración de diclorometano en fase gas con catalizadores de Pd/carbón activo*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Gómez-Sainero, L.M. y Rodriguez, J.J. (2010). Hydrodechlorination of dichloromethane with a Pd/AC catalyst: Reaction pathway and kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (1-2), 79-85.

de Souza, A.G.F., Bentes Jr., A.M.P., Rodrigues, A.C.C., Borges, L.E.P. y Monteiro, J.L.F. (2005). Hydrodechlorination of carbon tetrachloride over PtNaX zeolite: Deactivation studies. *Catalysis Today* 107-108, 493-499.

Díaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A. y Rodríguez, J.J. (2009). Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 3351-3358.

Ding, E., Jujjuri, S., Sturgeon, M., Shore, S.G. y Keane, M.A. (2008). Novel one step preparation of silica supported Pd/Sr and Pd/Ba catalysts via an organometallic precursor: Application in hydrodechlorination and hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 294, 51-60.

Directiva 96/62/CE del Consejo de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, N° L 296/55. 21-11-1996.

Dodson, D.A. y Rase, H.F. (1978). Methylene chloride from chloroform by hydrodechlorination. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 17 (3), 236-41.

Drelinkiewicz, A., Zieba, A., Sobczak, J.W., Bonarowska, M., Karpiński, Z., Waksmundzka-Góra, A. y Stejskal, J. (2009). Polyaniline stabilized highly dispersed Pt nanoparticles: Preparation, characterization and catalytic properties. *Reactive & functional polymers* 69 (8), 630-642.

Early, K., Kovalchuk, V.I., Lonyi, F., Deshmukh, S. y d'Itri, J.L. (1999). Hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane and dichlorodifluoromethane catalyzed by Pd on fluorinated aluminas: The role of support material. *Journal of Catalysis* 182, 219-227.

ECSCA (Asociación Europea de Disolventes Clorados) (1994). Los disolventes clorados: reciclado y emisiones. *Ingeniería Química* 307, 101-109.

Ergas, S.J., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y. y Morton, R.L. (1995). Control of volatile organic compound emissions using a compost biofilter. *Water Environment Research* 67 (5), 816-21.

Essayem, N., Taa^rit, Y.B., Feche, C., Gayraud, P.Y., Sapaly, G. y Naccache, C. (2003). Comparative study of *n*-pentane isomerization over solid acid catalysts, heteropolyacid, sulfated zirconia, and mordenite: Dependence on hydrogen and platinum addition. *Journal of Catalysis* 219, 97-106.

Faraldos, M. y Goberna C. (2003). Capítulo 9. En M. Faraldos, C. Goberna (Eds.), *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Madrid: CSIC.

Felis, V., De Bellefon, C., Fouilloux, P. y Schweich, D. (1999). Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic

chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: Influence of the basic solvent and kinetics of the reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 91–100.

Figoli, N.S., Largentiere, P.C., Arcoya, A. y Seoane, X.L. (1995). Modification of the properties and sulfur resistance of a Pd/SiO₂ catalyst by La addition. *Journal of Catalysis* 155 (1), 95-105.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. y Orfao, J.J.M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37. 1379-1389.

Finocchio, E., Pistarino, C., Dellepiane, S., Serra, B., Braggio, S., Baldi, M. y Busca, G. (2002). Studies on the catalytic dechlorination and abatement of chlorided VOC: the cases of 2-chloropropane, 1,2-dichloropropane and trichloroethylene. *Catalysis Today* 75, 263–267.

Forni, P., Prati, L. y Rossi, M. (1997). Catalytic dehydrohalogenation of polychlorinated biphenyls. Part II: Studies on a continuous process. *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1-2), 49-53.

Fuente, A.M., Pulgar, G., González, F., Pesquera, C. y Blanco, C. (2001). Activated carbon supported Pt catalysts: Effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 208, 35–46.

Funamoto, T., Nakagawa, T. y Segawa, K. (2005). Isomerization of *n*-butane over sulfated zirconia catalyst under supercritical conditions. *Applied Catalysis A: General* 286, 79-84.

Fung, S.C. y Sinfelt, J.H. (1987). Hydrogenolysis of methyl chloride on metals, *Journal of Catalysis* 103, 220-223.

Furuta, S., Matsuhashi, H. y Arata, K. (2004). Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications* 5, 721-723.

Garetto, T.F., Vignatti, C.I., Borgna, A y Monzón, A. (2009). Deactivation and regeneration of Pt/Al₂O₃ catalysts during the hydrodechlorination of carbon tetrachloride. *Applied Catalysis B: Environmental* 87, 211-219.

Garrido Pedrosa, A.M., Souza, M.J.B., Marinkovic, B.A., Melo, D.M.A. y Araujo, A.S. (2008). Structure and properties of bifunctional catalysts based on zirconia modified by tungsten oxide obtained by polymeric precursor method. *Applied Catalysis A: General* 342, 56-62.

Goldberg, E.D. (1991). Halogenated hydrocarbons: Past, present and near-future problems. *Science of the Total Environment* 100, 17-28.

Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Lunin, V.V., Turakulova, A.O., Simagina, V.I. y Stoyanova, I.V. (2003). Modification of the supported palladium catalysts surface during hydrodechlorination of carbon tetrachloride. *Applied Catalysis A: General* 241, 123-132.

Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Lazareva, T.S., Kostyuk, B.G., Lunin, V.V., Simagina, V.I. y Stoyanova, I.V. (2004). Hydrodechlorination of tetrachloromethane in the vapor phase in the presence of Pd-Fe/Sibunit catalysts. *Kinetics and Catalysis* 45 (2), 183-188.

Gómez Sainero, L.M. (1997). *Estudio de la hidrodechloracion de tetracoloruro de carbono para la obtencion de cloroformo en fase liquida con catalizadores de paladio sobre carbon.* (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid: Madrid.

Gómez-Sainero, L.M., Cortés, A. y Seoane, X.L. (2000). Hydrodechlorination of carbon tetrachloride to chloroform in the liquid phase with metal-supported catalysts. Effect of the catalyst components. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (8), 2849-2854.

Gómez-Sainero, L.M., Seoane, X.L., Fierro, J.L.G. y Arcoya, A. (2002). Liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4 to CHCl_3 on Pd/Carbon catalysts: Nature and role of Pd active species. *Journal of Catalysis* 209 (2), 279-288.

Gómez-Sainero, L.M., Seoane, X.L. y Arcoya, A. (2004). Hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the liquid phase on a Pd/carbon catalyst: Kinetic and mechanistic studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 53 (2), 101-110.

González C.A., Bustamante, F. y de Correa, C.M. (2006). Hidrodecloración catalítica de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 38, 73-87.

González C.A., Patiño, C.O.M. y de Correa, C.M. (2008). Catalytic hydrodechlorination of dichloromethane in the presence of traces of chloroform and tetrachloroethylene. *Catalysis Today* 133-135, 520-525.

González C.A., Bartoszek, M., Martin, A. y de Correa, C.M. (2009). Hydrodechlorination of light organochlorinated compounds and their mixtures over Pd/TiO₂-washcoated minimonoliths. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 2826-2835.

González Velasco, J.R., González Marcos, J.A., González Marcos, M.P., Gutiérrez Ortiz, J.I. y Gutiérrez Ortiz, M.A. (1999). *Cinética Química Aplicada*. Madrid: Síntesis.

Góralski, J., Szczepaniak, B., Grams, J., Maniukiewicz, W. y Paryjczak, T. (2007). Characteristic of physicochemical properties of Pd/MgO catalysts used in the hydrodechlorination process with CCl_4 . *Polish Journal of Chemical Technology* 9 (3), 77-80.

Grau, J.M., Yori, J.C. y Parera, J.M. (2001). Hydroisomerization-cracking of *n*-octane on Pt/WO₄²⁻-ZrO₂ and Pt/SO₄²⁻-ZrO₂. Effect of Pt load on catalyst performance. *Applied Catalysis A: General* 213, 247-257.

Grau, J.M., Yori, J.C., Vera, C.R., Lovey, F.C., Condóc, A.M. y Parera, J.M. (2004). Crystal phase dependent metal-support interactions in Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for hydroconversion of *n*-alkanes. *Applied Catalysis A: General* 265, 141-152.

Gregg, S.J. y Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity* (2^a ed.). Londres: Academic Press.

Ha, J.-M., Kim, D., Kim, J., Kim, S.K., Ahn, B.S. y Kang, J.W. (2012). Supercritical-phase-assisted highly selective and active catalytic hydrodechlorination of the ozone-depleting refrigerant CHClF₂. *Chemical Engineering Journal* 213, 346-355.

Haber, J. (1991). Manual on catalyst characterization. *Pure & Applied Chemistry* 63 (9), 1227-1246.

Haber, J., Block, J.H. y Delmon, B. (1995). Manual of methods and procedures for catalysts characterization. *Pure & Applied Chemistry* 67 (8/9), 1257-1306.

Haber, J., Machej, T., Derewinski, M.X., Janik, R., Krysiak, J., Sadowska, H. y Janas, J. (1999). Catalytic oxidation of CH₂Cl₂ on sodium doped Al₂O₃. *Catalysis Today* 54 (1), 47-55.

Halász, J., Imre, B. y Hannus, I. (2004). IR spectroscopic investigation of hydrodechlorination on Pt-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General* 271, 47-53.

Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics* 16 (10), 931-937.

Hayes, W.J. y Laws, E.R. (1991). *Handbook of Pesticide Toxicology*. San Diego: Academic Press.

Heinrichs, B., Delhez, P., Schoebrechts, J.P. y Pirard, J.P. (1997). Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane

into ethylene. I. Synthesis and characterization. *Journal of Catalysis* 172 (2), 322-335.

Heinrichs, B., Noville, F., Schoebrechts, J.P. y Pirard, J.P. (2003). Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. IV. Deactivation mechanism and regeneration. *Journal of Catalysis* 220 (1), 215- 225.

Huang, C.-C., Lo, S.-L. y Lien, H.-L. (2012). Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant. *Chemical Engineering Journal* 203, 95-100.

Imre, B., Hannus, I. y Kiricsi, I. (2005). Comparative IR spectroscopic study of Pt- and Pd-containing zeolites in the hydrodechlorination reaction of carbon tetrachloride. *Journal of Molecular Structure* 744-747, 501-506.

IPCS: 0027. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. *Ficha Internacional de Seguridad Química N° 0027, Cloroformo.*

IPCS: 0058. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. *Ficha Internacional de Seguridad Química N° 0058, Diclorometano.*

IPCS: 0237. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. *Ficha Internacional de Seguridad Química N° 0237, Monoclorometano.*

Jujjuri, S., Ding, E., Hommel, E.L., Shore, S.G. y Keane, M.A. (2006). Synthesis and characterization of novel silica-supported Pd/Yb bimetallic catalysts: Application in gas-phase hydrodechlorination and hydrogenation. *Journal of Catalysis* 239 (2), 486-500.

Juszczyk, W., Malinowski, A. y Karpiński, Z. (1998). Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) over γ -alumina supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 166 (2), 311-319.

- Karpiński, Z., Early, K. y d'Itri, J.L. (1996). Catalytic hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane by Pd/Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 164 (2), 378-386.
- Keane, M.A. (2011). Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions. *ChemCatChem* 3, 800-821.
- Kennes, C., Lema, J.M. y Veiga, M.C. (1994). Biodegradation of toxic organic compounds. *Ingeniería Química* 302, 119-123.
- Kennes, C. y Thalasso, F. (1998). Review: Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (4), 303-319.
- Kim, S.Y., Choi, H.C., Yanga, O.B., Lee, K.H., Lee, J.S. y Kim, Y.G. (1995). Hydrodechlorination of tetrachloromethane over supported Pt catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 21, 2169-2170.
- Kittel, C. (1986). Capítulo 6. En *Introduction to Solid State Physics* (pp. 139). New York: Wiley.
- Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., Koehler, R. y Georgi, A. (2004). Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General* 271 (1-2), 119-128.
- Kovalchuk, V.I. y d'Itri, J.L. (2004). Catalytic chemistry of chloro- and chlorofluorocarbon dehalogenation: from macroscopic observations to molecular level understanding. *Applied Catalysis A: General* 271, 13-25.
- Kulkarni, P.P., Deshmukh, S.S., Kovalchuk, V.I. y d'Itri, J.L. (1999). Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane on carbon-supported Group VIII noble metal catalysts. *Catalysis Letters* 61, 161-166.

Lago, R.M., Green, M.L.H., Tsang, S.C. y Odlyha, M. (1996). Catalytic decomposition of chlorinated organics in air by copper chloride based catalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental* 8 (1), 107-21.

LaPierre, R.B., Wu, D., Kranich, W.L. y Weiss, A.H. (1978). Hydrodechlorination of 1,1-bis(*p*-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (*p,p'*-DDE) in the vapor phase. *Journal of Catalysis* 52, 59-71.

Larsen, G. y Haller, G.L. (1993). The effect of preparation method on metal-support interactions in Pd/L-zeolite catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* 75, 297-309.

Legawiec-Jarzyna, M., Śrębowata, A., Juszczuk, W. y Karpiński, Z. (2004A). Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today* 88, 91-101.

Legawiec-Jarzyna, M., Śrębowata, A., Juszczuk, W. y Karpiński, Z. (2004B). Hydrodechlorination over Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts - A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane. *Applied Catalysis A: General* 271 (1-2), 61-68.

Legawiec-Jarzyna, M., Śrębowata, A., Juszczuk, W. y Karpiński, Z. (2004C). Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane over Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 224, 171-177.

Legawiec-Jarzyna, M., Śrębowata, A., Juszczuk, W. y Karpiński, Z. (2006). Hydrodechlorination of chloroalkanes on supported platinum catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 87 (2), 291-296.

Legawiec-Jarzyna, M., Juszczuk, W., Bonarowska, M., Kaszkur, Z., Kępiński, L., Kowalczyk, Z. y Karpiński, Z. (2009). Hydrodechlorination of CCl₄ on Pt-Au/Al₂O₃ catalysts. *Top Catalysis* 52, 1037-1043.

Lemus, J., Martin-Martinez, M., Palomar, J., Gómez-Sainero, L.M., Gilarranz, M.A. y Rodriguez, J.J. (2012). Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 211-212, 246-254.

Li, X., Nagaoka, K. y Lercher, J.A. (2004). Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for *n*-butane isomerization at low temperatures. *Journal of Catalysis* 227, 130-137.

Li, X., Nagaoka, K., Simon, L.J., Olindo, R. y Lercher, J.A. (2005). Mechanism of butane skeletal isomerization on sulfated zirconia. *Journal of Catalysis* 232, 456-466.

Lingaiah, N., Uddin, Md.A., Muto, A., Iwamoto, T. y Sakata, Y. (2000). Vapour phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over Ni-carbon composite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 161 (1-2), 157-162.

Lippens, B.C., Linsen, B.G. y de Boer, J.H. (1964). Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; Apparatus and calculation. *Journal of catalysis* 3, 32-37.

Lokteva, E.S., Simagina, V.I., Golubina, E.V., Stoyanova, I.V. y Lunin, V.V. (2000). Formation of C₁-C₅ hydrocarbons from CCl₄ in the presence of carbon-supported palladium catalysts. *Kinetics and Catalysis* 41 (6), 776-781.

López, E., Ordóñez, S., Sastre, H. y Díez, F. V. (2003). Kinetic study of the gas-phase hydrogenation of aromatic and aliphatic organochlorinated compounds using a Pd/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 97 (1-3), 281-294.

López, E., Ordóñez, S. y Díez, F.V. (2006). Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of

organochlorinated compound and hydrogen chloride. *Applied Catalysis B: Environmental* 62(1-2), 57-65.

Lu, M., Sun, J., Zhang, D., Li, M., Zhu, J. y Shan, Y. (2010). Highly selective hydrodechlorination of CCl_4 into CHCl_3 on Ag-Pd/Carbon catalysts. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 100, 99-103.

Lueking, A.D., Gutierrez, H.R., Jain, P., Van Essandelft, D.T. y Burgess-Clifford, C.E. (2007). The effect of HCl and NaOH treatment on structural transformations in a ball-milled anthracite after thermal and chemical processing. *Carbon* 45, 2297-2306.

Makkee, M., van de Sandt, Wiersma, A. y Moulijn, J.A. (1998). Development of a satisfactory palladium on activated carbon catalyst for the selective hydrogenolysis of CCl_2F_2 (CFC-12) into CH_2F_2 (HFC-32). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 134 (1-3), 191-200.

Malinowski, A., Lomot, D. y Karpinski, Z. (1998). Hydrodechlorination of CH_2Cl_2 over Pd/ γ - Al_2O_3 . Correlation with the hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12). *Applied Catalysis B: Environmental* 19, 279-286.

Martino, M., Rosal, R., Sastre, H. y Díez, F.V. (1999). Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloroethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo- γ -alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (4), 301-307.

Michael, J.V., Lim, K.P., Kumaran, S.S. y Kiefer, J.H. (1993). Thermal decomposition of carbon tetrachloride. *Journal of Physical Chemistry* 97 (9), 1914-1919.

Miyabe, K., Taniguchi, N., Imura, A. y Tezuka, Y. (2003). Kinetic study of the hydrodechlorination of trichloroethene in water using a platinum catalyst and hydrazine. *Water Environment Research* 75 (5), 472-477.

Moon, D.J., Chung, M.J., Park, K.Y. y Hong S.I. (1998). Deactivation of Pd catalysts in the hydrodechlorination of chloropentafluoroethane. *Applied Catalysis A: General* 168 (1), 159-170.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Parejo-Pérez, C. y López-Ramón, M.V. (2001). Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon* 39 (6), 869-875.

Mori, T., Kikuchi, T., Kubo, J. y Morikawa, Y. (2001). Hydrodechlorination of trichloromethane to higher hydrocarbons over Pd/SiO₂ catalyst. *Chemistry Letters* 9, 936-937.

Mori, T., Hirose, K., Kikuchi, T., Kubo, J. y Morikawa, Y. (2002). Formation of higher hydrocarbons from chloromethanes via hydrodechlorination over Pd/SiO₂ catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 45 (4), 256-259.

Mori, T., Yasuoka, T. y Morikawa, Y. (2004A). Hydrodechlorination of 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (CFC-113) over supported ruthenium and other noble metal catalysts. *Catalysis Today* 88 (3-4), 111-120.

Mori, T., Kubo, J. y Morikawa, Y. (2004B). Hydrodechlorination of 1,1,1-trichloroethane over silica-supported palladium catalyst. *Applied Catalysis A: General* 271, 69-76.

Navarro, R., Pawelec, B., Trejo, J.M., Mariscal, R. y Fierro, J.L.G. (2000). Hydrogenation of aromatics on sulfur-resistant PdPt bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis* 189, 184-194.

Nieto-Márquez, A., Valverde J.L. y Keane, M.A. (2007). Catalytic growth of structured carbon from chloro-hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General* 332, 237-246.

Noelke, C.J. y Rase, H.F. (1979). Improved hydrodechlorination catalysis: chloroform over platinum-alumina with special treatments. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 18 (4), 325-328.

Ohnishi, R., Wang, W.L. y Ichikawa, M. (1994). Selective hydrodechlorination of CFC-113 on Bi-modified and Tl-modified palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 113 (1), 29-41.

Omar, S., Palomar, J., Gómez-Sainero, L.M., Alvarez.Montero, M.A., Martin-Martinez, M. y Rodriguez, J.J. (2011). Density functional theory analysis of dichloromethane and hydrogen interaction with Pd clusters: first step to simulate catalytic hydrodechlorination. *Journal of Physical Chemistry C* 115 (29), 14180-14192.

Ordóñez, S., Sastre, H. y Díez, F. V. (2000A). Abatement of chlorinated pollutants in organic wastes using catalytic hydrodechlorination. *Recent Research Developments in Chemical Engineering* 4, 327-339.

Ordóñez, S., Sastre, H. y Díez, F.V. (2000B). Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* 25 (1), 49-58.

Ordóñez, S., Díez, F.V. y Sastre, H. (2001A). Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2), 113-122.

Ordóñez, S., Díez, F.V. y Sastre, H. (2001B). Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over vanadium-modified Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters* 72, 177-182.

Ordóñez, S., Díez, F.V. y Sastre, H. (2002). Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a Pd/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and inhibition phenomena. *Industrial & Engineering Chemistry* 41, 505-511.

Ordóñez, S., Sastre, H. y Díez, F.V. (2003). Hydrodechlorination of tetrachloroethene over Pd/Al₂O₃: Influence of process conditions on catalyst performance and stability. *Applied Catalysis B: Environmental* 40, 119-130.

Ordóñez, S., Díaz, E., Díez, F.V. y Sastre, H. (2007). Regeneration of Pd/Al₂O₃ catalysts used for tetrachloroethylene hydrodechlorination. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 90 (1), 101-106.

Ordóñez, S., Díez, F.V., Bueres, R.F., Asedegbega-Nieto, E. y Sastre, H. (2010). Carbon nanofibre-supported palladium catalysts as model hydrodechlorination catalysts. *Journal of Catalysis* 272 (1), 158-168.

Park, C., Menini, C., Valverde, J.L. y Keane, M.A. (2002). Carbon-chlorine and carbon-bromine bond cleavage in the catalytic hydrodehalogenation of halogenated aromatics. *Journal of Catalysis* 211, 451-463.

Patil, M.K., Prasad, A.N. y Reddy, B.M. (2011). Zirconia-based solid acids: Green and heterogeneous catalysts for organic synthesis. *Current Organic Chemistry* 15, 3961-3985.

Patrick, J. y Barranco, R. (2006). Carbon deposits: Formation, nature and characterization. En *COMA/CRF Meeting (27-Abril-2006)*. Scunthorpe.

Persson, K., Ersson, A., Colussi, S., Trovarelli, A. y Järås, S.G. (2006). Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd-Pt catalysts: The influence of support materials. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, 175-185.

Phuong, T.T., Massardier, J. y Gallezot, P. (1986). Competitive hydrogenation of benzene and toluene on group VIII metals: Correlation with the electronic structure. *Journal of Catalysis* 102, 456-459.

Prati, L. y Rossi, M. (1999). Reductive catalytic dehalogenation of light chlorocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 23, 135-142.

Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Herrera, A. y Martínez, R. (2002). *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Barcelona: Masson.

Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A. y Scaroni, A.W. (1997). An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* 35, 1339-1348.

Ramos, A.L.D., Alves, P.S., Aranda, D.A.G. y Schmal, M. (2004). Characterization of carbon supported palladium catalysts: Inference of electronic and particle size effects using reaction probes. *Applied Catalysis A: General* 277 (1-2), 71-81.

Reddy, B.M. y Sreekanth, P.M. (2002). Eco-friendly $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ solid acid catalyst for acetylation of alcohols and phenols. *Synthetic Communications* 32 (18).

Rey, A. (2010). *Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

Rezgui, S., Jentoft, R.E. y Gates, B.C. (1998). *n*-Pentane isomerization and disproportionation catalyzed by promoted and unpromoted sulfated zirconia. *Catalysis Letters* 51, 229-234.

Rieck, J.S. y Bell, A.T. (1985). Studies of the interactions of H_2 and CO with silica-supported and lanthana-supported palladium. *Journal of Catalysis* 96, (1), 88-105.

Rodríguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (3), 159-175.

Sai Prasad, P.S., Lingaiah, N., Chandrasekhar, S., Rama Rao, K.S., Kanta Rao, P., Raghavan, K.V., Berry, F.J. y Smart, L.E. (2000). Microwave irradiation: An

effective method for the preparation of low dispersed Pd/Al₂O₃ catalysts used in the hydrodechlorination of CCl₂F₂ to CH₂F₂. *Catalysis Letters* 66 (4), 201-204.

Sakthivel, A., Saritha, N. y Selvam, P. (2001). Vapour phase tertiary butylation of phenol over sulfated zirconia catalyst. *Catalysis Letters* 72, 225-228.

Sakthivel, R., Prescott, H. y Kemnitz, E. (2004). WO₃/ZrO₂: A potential catalyst for the acetylation of anisole. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 137-142.

Sarish, S., Devassy, B.M. y Halligudi, S.B. (2005A). *tert*-Butylation of *p*-cresol over WO_x/ZrO₂ solid acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 235, 44-54.

Sarish, S., Devassy, B.M., Böhringer, W. Fletcher, J. y Halligudi, S.B (2005B). Liquid-phase alkylation of phenol with long-chain olefins over WO_x/ZrO₂ solid acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240, 123-131.

Schoenmaker-Stolk, M.C., Verwijs, J.W., Don, J.A. y Scholten J.J.F. (1987). The catalytic-hydrogenation of benzene over supported metal-catalysts. 1. Gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium-on-silica. *Applied Catalysis* 29 (1), 73-90.

Scott Fogler, H. (2001). *Elements of chemical reaction engineering*. New Jersey: Prentice-Hall International, Inc.

Seoane, J.L., Boutry, P. y Montarnal, R. (1980). Ethylene oxidation to acetic acid with Pd-V₂O₅ catalysts. 2. Kinetics of the catalytic reaction. *Journal of Catalysis* 63 (1), 191-200.

Sharma, Y.C. y Singh, B. (2011). Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel. *Biofuels Bioproducts & Biorefining* 5, 69-92.

Silvestre-Albero, J., Serrano-Ruiz, J.C., Sepúlveda-Escribano, A. y Rodríguez-Reinoso, F. (2005). Modification of the catalytic behaviour of platinum by zinc in crotonaldehyde hydrogenation and *iso*-butane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 292, 244-251.

Simonov, P.A., Moroz, E.M., Chuvilin, A.L., Kolomiichuk, V.N., Boronin, A.I. y Likholobov, V.A. (1995). Influence of an interaction of PdCl₂ with carbon support on state and catalytic properties of Pd/C catalysts. Preparation of catalysts IV. *Studies surface science and catalysis* 91, 977-987.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J. y Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57 (4), 603-619.

Stoeckli, H.F. (1990). Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon* 28 (1), 1-6.

Suprenant, N., Nunno, T., Kravett, M. y Breton, M. (1998). *Halogenated-organic containing wastes: treatment technologies*. Noyes Pubns.

Tanabe K. y Yamaguchi T. (1994). Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. *Catalysis Today* 20, 185-197.

Tancrede, M., Wilson, R., Zeise, L. y Crouch, C. (1997). The carcinogenic risk of some organic vapors indoors - A theoretical survey. *Atmospheric Environment* 21 (10), 2187-2205.

Urbano, F.J. y Marinas J.M. (2001). Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173, 329-345.

USEPA (1991). Needs for Eleven TRI Organic Chemical Groups. *Pollution Prevention Research*. Washington DC.

Vaarkamp, M., Miller, J.T., Modica, F.S., Lane, G.S. y Koningsberger D.C. (1993). The relation between catalytic and electronic properties of supported platinum catalysts: The local density of states as determined by X-ray absorption spectroscopy. *Studies in Surface Science and Catalysis* 75, 809-820.

van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Makkee, M., Bekkum, H. y Moulijn, J.A. (1997). Palladium black as model catalyst in the hydrogenolysis of CCl_2F_2 (CFC-12) into CH_2F_2 (HFC-32). *Applied Catalysis A: General* 155, 59-73.

van de Sandt, E.J.A.X., Wiersma, A., Makkee, M., Bekkum, H. y Moulijn, J.A. (1998). Selection of activated carbon for the selective hydrogenolysis of CCl_2F_2 (CFC-12) into CH_2F_2 (HFC-32) over palladium-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General* 173, 161-173.

Van Gestel, J., Nghiem, V.T., Guillaume, D., Gilson, J.P. y Duchet, D. (2002). Surface and subsurface platinum in sulfate zirconia catalysts: Relation with toluene hydrogenation and *n*-hexane isomerization. *Journal of Catalysis* 212, 173-181.

Vaudagna, S.R., Comelli, R.A. y Fígoli, N.S. (1997). Influence of the tungsten oxide precursor on $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ and $\text{Pt/WO}_x\text{-ZrO}_2$ properties. *Applied Catalysis A: General* 164, 265-280.

Vilella, I.M., de Miguel, S.R. y Scelza, O.A. (2005). Study of the performance of Pt catalysts supported on activated carbon felt and granular carbon for nitrobenzene hydrogenation. *Chemical Engineering Journal* 114 (1-3), 33-38.

Weiss, A.H., Gambhir, B.S. y Leon, R.B. (1971). Hydrodechlorination of carbon tetrachloride. *Journal of Catalysis* 22 (2), 245-54.

Weiss, A.H., Valinski, S. y Antoshin, G.V. (1982). Hydrodechlorination and oligomerization of carbon-tetrachloride over nickel-Y zeolites. *Journal of Catalysis* 74 (1), 136-143.

Wiersma, A., van de Sandt, E.J.A.X., Makkee, M., Luteijn, C.P., Bekkum, H. y Moulijn, J.A. (1996). Process for the selective hydrogenolysis of CCl_2F_2 (CFC-12) into CH_2F_2 (HFC-32). *Catalysis Today* 27 (1-2), 257-264.

Won, Y.-S. (2012). Comparison of thermal decomposition and product distribution of chloroform under each argon and hydrogen reaction atmosphere. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29 (12), 1745-1751.

Wu, Y.-P. y Won, Y.-S. (2000). Pyrolysis of chloromethanes. *Combustion and Flame* 122, 312-326.

Xu, B.-Q. y Sachtler, W.M.H. (1997). Reduction of SO_4^- ions in sulfated zirconia catalysts. *Journal of Catalysis* 167, 224-233.

Yoneda, T., Takido, T. y Konuma, K. (2007). Hydrodechlorination reactivity of *para*-substituted chlorobenzenes over platinum/carbon catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 265 (1-2), 80-89.

Yori, J.C., Gastaldo, R.J., Benítez, V.M., Pieck, C.L., Vera, C.R. y Grau, J.M. (2008). New formulations of oxoanion promoted zirconia catalysts for the upgrade of heavy paraffinic cuts. *Catalysis Today* 133-135, 339-343.

Yuan, G. y Keane, M.A. (2003). Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K. *Catalysis Communications* 4, 195-201.

Yuan, G., Louis, C., Delannoy, L. y Keane, M.A. (2007). Silica- and titania-supported Ni-Au: Application in catalytic hydrodechlorination. *Journal of Catalysis* 247 (2), 256-268.

Zhang, Z.C. y Beard, B. (1998). Genesis of durable catalyst for selective hydrodechlorination of CCl_4 to CHCl_3 . *Applied Catalysis A: General* 174 (1-2), 33-39.

Zhao, J., Yang, L., Li, F., Yu, R. y Jin, C. (2009). Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon* 47, 744-751.

Ziemecki, S.B., Jones, G.A., Swartzfager, D.G., Harlow, R.L. y Faber, J.Jr. (1985A). Formation of interstitial palladium-carbon phase by interaction of ethylene, acetylene, and carbon monoxide with palladium. *Journal of the American Chemical Society* 107 (15), 4547-4548.

Ziemecki, S.B. y Jones, G.A. (1985B). Interstitial carbon in palladium. *Journal of Catalysis* 95 (2), 621-622.

